Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

173. BAND, 5. (SCHLUSS-)HEFT

MIT 40 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 22. MÄRZ 1960)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1960

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C.W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C.W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e.V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 173 **Inhaltsverzeichnis** (Schluß-)Heft 5

Originalabhandlungen

Seite

Suryanarayana, M., and G. Gopala Rao, Oxidimetric Methods for the Volumetric Determination of Molybdenum(V). Part II. Titration with Potassium Dichromate using Diphenyl Benzidine and N-Phenylanthranilic Acid as Indicators. A Study in Redox Indicator Mechanisms 353

Konopicky, K., und W. Schmidt, Erweiterte Möglichkeiten der Flammenphotometrie. Mit 10 Textabbildungen 358

Datta, S. K., Analytical Aspects of some Azo Dyes from Chromotropic Acid. Part VIII. Spectrophotometric Determination of Thorium with 2-(5-, 6-, and 8-Sulfonaphthylazo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic Acids. With 9 Figures in the Text 369

Datta, S. K., Analytical Aspects of some Azo Dyes from Chromotropic Acid. Part IX. Spectrophotometric Determination of Thorium with 2-(4-Sulfo-2-hydroxynaphthylazo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic Acid and 2-(3,6-Disulfo-8-hydroxynaphthylazo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic Acid. With 6 Figures in the Text 377

Fortsetzung Seite 3

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Oxidimetric Methods for the Volumetric Determination of Molybdenum(V)

Part II*

Titration with Potassium Dichromate using Diphenyl Benzidine and N-Phenylanthranilic Acid as Indicators A Study in Redox Indicator Mechanisms

By

M. Suryanarayana and G. Gopala Rao

(Received April 7, 1959)

In part I of this series, we have reported our investigations on 1. the volumetric titration of molybdenum(V) with ceric sulphate using diphenyl benzidine as internal indicator, and 2. the volumetric titration of molybdenum(V) with sodium vanadate using N-phenyl anthranilic acid and diphenyl benzidine as internal indicators. A detailed study of the mechanisms of the redox indicator reactions involved in these titrations has also been reported in the same publication. In the present communication, we are reporting the results of our studies on the volumetric titration of molybdenum(V) with potassium dichromate, using diphenyl benzidine and N-phenyl anthranilic acid as internal indicators. A thorough study of the mechanism of the action of these indicators has also been made. Andreev has formerly reported on the titration of molybdenum(III) with potassium dichromate in a carbon dioxide atmosphere using methylene blue as indicator.

Experimental

Molybdenum(V) Solution. The molybdenum(V) salt solution has been prepared by reducing a solution of analytically pure ammonium molybdate solution in a mercury reductor in 2.5 N hydrochloric acid solution.

For the satisfactory functioning of a redox indicator it is necessary that 1. the addition of a slight excess of the oxidant rapidly produces the oxidized form of the indicator in sufficient concentration to enable the colour change to be readily observed and 2. the oxidised form of the indicator is rapidly reduced by the reductant under the conditions of titration. Hence we have made preliminary experiments to ascertain the conditions under which these two aspects of indicator mechanism are satisfied by diphenyl benzidine and N-phenyl anthranilic acid in the titration of molybdenum(V) with potassium dichromate.

* Part I.: Z. analyt. Chem. **169**, 161 (1959).

Table 1. *Influence of Acidity, Phosphoric Acid and Molybdenum(VI) Salt on the Reaction between Potassium Dichromate and Diphenyl Benzidine*

25 ml of HCl (XN) + 0.25 ml of 0.1% D. B. + 0.05 ml of 0.05 N $K_2Cr_2O_7$ + addenda — made up to 30 ml

Volume of 0.04 M MoVI salt solution added ml	Time taken for the appearance of blue colour									
	2 N HCl		3 N HCl		4 N HCl		5 N HCl			
	Blank	2.0 ml of syrupy H_3PO_4	Blank	2.0 ml of syrupy H_3PO_4	Blank	2.0 ml of syrupy H_3PO_4	Blank	2.0 ml of syrupy H_3PO_4		
0.0	light blue in 25 sec, deepens in 60 sec	light blue in 5 sec, deepens in 40 sec	light blue in 5 sec, deepens in 20 sec	light blue in 2 sec, deepens in 10 sec	immediate blue deepens in 5 sec	immediate blue deepens in 5 sec	immediate deep blue	immediate deep blue		
5.0	light blue in 45 sec deepens slowly	light blue in 5 sec, deepens in 45 sec	light blue in 45 sec, deepens slowly	light blue in 2 sec, deepens in 20 sec	light in blue 5 sec, deepens in 25 sec	immediate blue, deepens in 5 sec	immediate deep blue	immediate deep blue		

Use of Diphenyl Benzidine as Inside Indicator

In Table 1 are recorded the results of experiments on the influence of acid concentration, phosphoric acid and molybdenum(VI) salt on the speed of reaction between molybdenum(V) and diphenyl benzidine. From the results it is seen that 1. the speed of reaction between diphenyl benzidine and potassium dichromate is slow in 2 N hydrochloric acid medium; and that it increases as the acid concentration is increased, 2. molybdenum(VI) salt retards the reaction between diphenyl benzidine and potassium dichromate, but this retardation disappears at 5 N hydrochloric acid concentration. 3. phosphoric acid not only catalyses the oxidation of diphenyl benzidine but also counteracts the retarding influence of Mo^{VI} salt. Even in the presence of an excess of Mo^{VI} salt the speed of oxidation of diphenyl benzidine is very rapid in 4 to 5 N hydrochloric acid medium, if 2 ml of syrupy phosphoric acid is added. We have also observed that the reaction between molybdenum(V) and the dichromate induces the reaction between diphenyl benzidine and potassium dichromate the induction becoming more and more effective as the acidity is increased from 2 to 4 N. Even in 4 N hydrochloric acid the induction is not effective enough for a good indicator response.

Hence the addition of phosphoric acid is necessary to insure a rapid reaction between the indicator and potassium dichromate.

It has already been reported by us that the speed of the reaction between the oxidised indicator and molybdenum(V) is slow, but that it increases as the hydrochloric acid concentration is increased from 2 N to 5 N. The addition of phosphoric acid also increases the speed of this reaction. Molybdenum(VI) salt does not have any effect on this reaction. But even in the presence of phosphoric acid and at 5 N hydrochloric acid, the speed of this reaction is not sufficiently fast to give an immediate discharge of the blue colour of oxidised diphenylbenzidine on the addition of molybdenum(V). But we have made the interesting observation that if a trace of potassium dichromate is added to such a system, the blue colour is discharged immediately. Thus it is obvious that the fast reaction between potassium dichromate and molybdenum(V) induces the otherwise slow reaction between the oxidised D. B. and molybdenum(V). We have observed that this induction occurs even in the absence of phosphoric acid, but not sufficiently rapidly for the satisfactory functioning of the indicator. Hence in actual titrations of molybdenum(V) with potassium dichromate in 4 to 5 N hydrochloric acid, the blue colour of oxidised D. B. occurs somewhat earlier than the true end point. The several reactions involved in the mechanism of the indicator action for the titration developed by us may be represented by the following scheme

$$Cr^{VI} + Mo^{V} \longrightarrow \text{fast} \qquad (1)$$

$$Cr^{VI} + D.B. \xrightarrow{4N\ HCl} \text{fast} \qquad (2)$$

$$Cr^{VI} + D.B. \xrightarrow[+\ Mo^{VI}]{4N\ HCl} \text{slow} \qquad (3)$$

$$Cr^{VI} + D.B. \xrightarrow[+\ Mo^{VI}]{4N\ HCl + H_3PO_4} \text{fast} \qquad (4)$$

$$(D.B)_{ox} + Mo^{V} \xrightarrow{4N\ HCl} \text{very slow} \qquad (5)$$

$$(D.B)_{ox} + Mo^{V} \xrightarrow[+\ H_3PO_4]{4N\ HCl} \text{slow} \qquad (6)$$

$$(D.B)_{ox} + Mo^{V} \xrightarrow[+\ \text{trace of } Cr^{VI}]{4N\ HCl} \text{slow} \qquad (7)$$

$$(D.B)_{ox} + Mo^{V} \xrightarrow[+\ \text{trace of } Cr^{VI}]{4N\ HCl + H_3PO_4} \text{fast} \qquad (8)$$

From the foregoing it is clear that although the reaction between molybdenum(V) and the oxidised D. B. is intrinsically slow, it is rendered fast in the titration system through an induced mechanism. This makes diphenyl benzidine a suitable indicator for the titration of molybdenum(V)

with potassium dichromate under the conditions prescribed. The following procedure is prescribed for the titration:

5 to 15 ml of about 0.05 N molybdenum(V) solution is taken in an Erlenmeyer flask, treated with 30 ml of 8 N hydrochloric acid and 3 ml of syrupy phosphoric acid and the mixture diluted to 50 ml. The solution is then titrated with a standard solution of potassium dichromate (0.05 N) using 0.25 ml of 0.1% diphenyl benzidine as indicator. The appearance of a blue violet colour marks the attainment of the end point.

Some typical results are given in Table 2.

Table 2. *Titration of Molybdenum(V) with Potassium Dichromate using Diphenyl Benzidine as Inside Indicator*

Millimoles of Mo^V		Millimoles of Mo^V	
taken	found	taken	found
0.1792	0.1792	0.2865	0.2873
0.1971	0.1969	0.3046	0.3042
0.2150	0.2143	0.3226	0.3236
0.2329	0.2329	0.3405	0.3408
0.2509	0.2507	0.3584	0.3584
0.2688	0.2684		

Use of N-Phenyl Anthranilic Acid as Inside Indicator

The results of preliminary studies carried out by us to ascertain the characteristics of the indicator are recorded in Table 3. From these results it is seen that 1. the speed of the reaction between potassium

Table 3. *Effect of Acidity and Concentration of Molybdenum(VI) Salt on the Speed of Reaction between N-Phenylanthranilic Acid and Potassium Dichromate*

Acidity in normality	Time taken for the appearance of pink colour	
	in the absence of molybdenum(VI) salt	in the presence of 10 ml of 0.04 M molybdenum(VI) salt
1.0	light pink after 5 min	no colour even in 5 min
2.0	light pink in 3 min	no colour even after 5 min
3.0	light pink in 30 sec	light pink in 35 sec
4.0	light pink in 20 sec, deepens slowly	light pink in 20 sec, deepens slowly
5.0	light pink in 10 sec, deepens in 30 sec	light pink in 10 sec, deepens in 30 sec
8.0	light pink in 7 sec, deepens in 30 sec	light pink in 7 sec, deepens in 30 sec

dichromate and N-phenyl anthranilic acid (N.P.A.) is slow, and that it increases with increasing acid concentration. But the reaction is not fast enough even at 8 N acid concentration to enable the proper functioning of the indicator, 2. molybdenum(VI) salt exerts a retarding effect on the

reaction, but this retardation disappears in 4 N acid medium, 3. the pink colour of the oxidised N.P.A has been observed to fade in about two minutes after formation, in solutions containing molybdate. But this fading can, however, be prevented by the addition of phosphoric acid, 4. the addition of a trace of molybdenum(V) salt to the mixture of Cr^{VI} and N.P.A results in the rapid appearance of the pink colour of the oxidized N.P.A. Thus the slow reaction between Cr^{VI} and N.P.A is strongly induced by the fast reaction between Cr^{VI} and Mo^{V}.

We have already stated in Part I of this series that the reaction between oxidised N.P.A. and molybdenum(V) is slow. We have now observed that a trace of dichromate (unlike with sodium vanadate), does not help. We have also observed that the addition of phosphoric acid does not help the induction. In view of the slowness of the reaction between oxidised N.P.A. and molybdenum, in actual titrations of molybdenum(V) with potassium dichromate, the indicator gives a pink colour prematurely about 3% earlier than the true equivalence point. This is evidently due to the fact that the indicator is rapidly oxidised by potassium dichromate giving the pink coloured product, but this is not reduced back to the original form by the molybdenum(V) as rapidly as it is oxidised. We, therefore, tried the use of various catalysts. Fortunately we found that vanadium(IV) sulphate accelerates the reaction between oxidized N.P.A. and molybdenum(V) so profoundly that the addition of 1.0 to 2.0 ml of 0.05 N vanadium(IV) sulphate to the titration mixture enables N.P.A. to show the colour change at the true equivalence point. Phosphoric acid is not necessary for the effective catalysis by vanadium(IV). The mechanism for the successful scheme of titration is as follows:

$$\text{N.P.A.} + Cr^{VI} \xrightarrow{4N\ H_2SO_4} \text{slow} \qquad (1)$$

$$\text{N.P.A.} + Cr^{VI} \xrightarrow[+\ Mo^{V}]{4N\ H_2SO_4} \text{fast} \qquad (2)$$

$$(\text{N.P.A.})_{ox} + Mo^{V} \xrightarrow{4N\ H_2SO_4} \text{slow} \qquad (3)$$

$$(\text{N.P.A.})_{ox} + Mo^{V} \xrightarrow[+\ \text{Vanadium (IV)}]{4N\ H_2SO_4} \text{fast} \qquad (4)$$

The following procedure is therefore recommended for the volumetric titration of molybdenum(V) with potassium dichromate using N.P.A. as inside indicator:

To an aliquot volume of the molybdenum(V) solution 10 ml of 20 N sulphuric acid, 1.0 ml of syrupy phosphoric acid, 1.0 ml to 2.0 ml of vanadium(IV) sulphate (0.05 N) and one to two drops of 0.1 percent N.P.A. are added and the mixture diluted to 50 ml. It is then titrated with a standard solution of potassium dichromate until a pink colour is obtained. Phosphoric acid is addded to stabilise the pink colour of the indicator.

A selection of some typical results are given in Table 4.

Table 4. *Molybdenum(V)-Dichromate Titration* (N.P.A. Indicator)

Millimoles of molybdenum			
taken	found	taken	found
0.1955	0.1955	0.3500	0.3497
0.2329	0.2331	0.3930	0.3925
0.2706	0.2704	0.5840	0.5840
0.3104	0.3108	0.7850	0.7851

Prof. G. Gopala Rao, Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Aus dem Forschungsinstitut der Feuerfest-Industrie, Bonn, Helmholtzstraße 27*

Erweiterte Möglichkeiten der Flammenphotometrie

Von

K. Konopicky und W. Schmidt

Mit 10 Textabbildungen

(Eingegangen am 18. Juni 1959)

Schon mehrfach wurde beobachtet, daß ein Zusatz organischer Stoffe zu Lösungen, die flammenspektrometrisch vermessen werden sollten, eine deutliche Emissionserhöhung der einzelnen Linien bzw. Banden mit sich brachte[3–5,7,9,13–15].

In früheren Arbeiten wurde der emissionssteigernde Effekt von n-Butanol[7,14] auf die Al-Bande bei 484 nm beschrieben, wobei eine Untersuchung über den wirksamsten organischen Zusatz aus einer Reihe organischer Lösungsmittel vorangegangen war.

Es war nun zu untersuchen, ob und in welchem Maße n-Butanol auch die Linien und Banden anderer Elemente beeinflußt und ob sich dadurch erhöhte Genauigkeiten und zusätzliche Möglichkeiten der flammenphotometrischen Analyse ergeben. Verläßliche Schlüsse sind naturgemäß nur bei Registrierung der Spektren (Spektrogramme) möglich.

Die Auswertung der Spektrogramme durch Vermessung der effektiven Linien- bzw. Bandenhöhen wurde zwar erwähnt[8b], aber nicht angewendet. Während der Drucklegung dieses Beitrags erschien allerdings eine Arbeit[13], welche die Vorteile dieser sogenannten Basislinienmethode beschreibt. Die Anregungsmöglichkeiten dieser Methode sollten im Hinblick auf eine spätere flammenspektrometrische Analyse von Ton-, Schamotte- und Chrommagnesitmaterial überprüft werden.

---

* Mitgliedsinstitut der AIF (Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen).

Versuchsdurchführung

Aufnahme der Fahrspektrogramme

Die Untersuchungen wurden am Beckman-Spektralphotometer Modell DU mit Registrierzusatz durchgeführt. Die Einstellung des Gerätes erfolgte in der Weise, daß bei der elektronischen Verstärkung die stärkste Linie bzw. Bande eines Spektrums mit n-Butanol einen Intensitätswert von etwa 90 Skalenteilen zeigte. Die Spaltbreite betrug bei allen Versuchen 0,15 mm, die Drehgeschwindigkeit der Wellenlängeneinstellung wurde am Sera-Gerät auf die Übersetzung Scanning-time 10 gebracht. Es wurde bei folgenden Wasserstoff- bzw. Sauerstoffdrucken gearbeitet: $p_{H_2} = 0{,}35$ atm.; $p_{O_2} = 0{,}7$ atm.

Erst durch die Aufnahme der Spektren war es möglich, die günstigsten Linien oder Banden für eine spezielle Analyse zu ermitteln und etwaige Gesetzmäßigkeiten bei der Anregung durch n-Butanol auf die einzelnen Linien, Banden und das Kontinuum zu finden.

Von den einzelnen Elementen wurde jeweils soviel Metallchlorid eingewogen, daß die Konzentration umgerechnet 10 mg Metalloxyd/100 ml betrug. Für jedes Element wurden 4 Fahrspektrogramme aufgenommen: 1. Element in Wasser + 4 ml n-Butanol/100 ml; 2. Element in Wasser; 3. Wasser + 4 ml n-Butanol/100 ml; 4. Wasser.

Diese 4 Aufnahmen bei jedem Element waren wegen der auftretenden Flammenbanden und der veränderten Höhe des Flammenuntergrundes bei verschiedener elektronischer Verstärkung des Gerätes notwendig.

Quantitative Auswertung der Fahrspektrogramme

Fehlermöglichkeiten bei monochromatischer Vermessung. Bei der üblichen monochromatischen Vermessung wird das Maximum einer Linie bzw. Bande auf den Spalt eingestellt und die jeweils konzentrierteste Eichlösung mit der Empfindlichkeitseinstellung des Gerätes auf einen

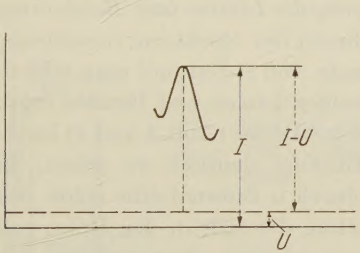

Abb. 1

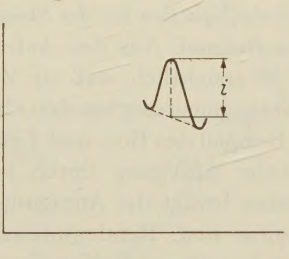

Abb. 2

Abb. 1. Die Messung der Gesamtintensität. *I* Gesamtintensität, *U* Intensität der Nullösung
Abb. 2. Die Messung der effektiven Linien- bzw. Bandenhöhen (*i*)

bestimmten Wert gebracht. Dann werden die einzelnen Eichlösungen abnehmender Konzentration der Reihe nach vermessen. Dabei enthält die letzte oder Nullösung 0% des zu bestimmenden Elementes, immer aber noch eine auch in der übrigen Eichreihe vorhandene Begleitelementkonzentration. Der Intensitätswert der Nullösung wird dann von den einzelnen Intensitäten abgezogen. Diese Art der Vermessung ist in Abb. 1 graphisch dargestellt. Zwar wird durch diese Subtraktion der Fehler,

der durch das Mitvermessen sämtlicher Kontinua der Begleitelemente entsteht, vermindert; da aber den Eichlösungen nur ein durchschnittlicher Gehalt an Störionen zugegeben werden kann, gehen alle Konzentrations- und damit Intensitätsschwankungen der Begleitelemente mit in die Messung ein.

Da die Kontinua der Elemente sich wechselseitig beeinflussen, entsteht durch das bloße Abziehen des Intensitätswertes der Nullösung von der Gesamtintensität ein zusätzlicher Fehler.

Die Vermessung der effektiven Linien- bzw. Bandenintensitäten. Der Vergleich der Fahrspektrogramme zeigt, daß sich die Gesamtintensität einer Linie oder Bande wie folgt zusammensetzt:

1. Aus der effektiven Banden- bzw. Linienintensität.
2. Aus der Intensität des Kontinuums des betreffenden Elementes.
3. Aus der Intensität der Kontinua der Begleitelemente.
4. Aus der Intensität des Flammenuntergrundes beim Versprühen reinen Wassers.

Bei der Vermessung der effektiven Linien- bzw. Bandenintensitäten wurden die Fußpunkte der Linien bzw. Banden im Spektrogramm verbunden und die Höhe als Intensitätswert angegeben (Abb. 2). Bei abgekürzten Vermessungen wurden Linien und Banden mit konstanter Geschwindigkeit soweit durchgefahren, daß Anfangs- und Endpunkt sich deutlich abzeichneten.

Folgerungen und Ergebnisse

Gesetzmäßigkeiten bei der Steigerung der Linien- bzw. Bandenintensitäten durch n-Butanol. Aus den Aufnahmen der Spektren verschiedener Elemente ist ersichtlich, daß ein Zusatz von n-Butanol eine sehr deutliche Intensitätssteigerung bei den einzelnen Linien und Banden ergibt.

Am Beispiel des Bor- und Eisenspektrums (Abb. 3 und 4) ist die starke zusätzliche Anregung durch n-Butanol deutlich zu sehen. Bei allen Elementen bringt die Anregung durch n-Butanol eine echte Steigerung der Linien- bzw. Bandenintensitäten, die sich in der Höhe von Linien und Banden über dem Kontinuum ausdrückt, aber auch eine Steigerung des Kontinuums selbst. In Tab. 1 ist die emissionssteigernde Wirkung des n-Butanol auf die wichtigsten Linien und Banden der untersuchten Elemente zusammengestellt. Dabei wurden die in der Tabelle zusammengefaßten Werte nach Vermessung der effektiven Linien- bzw. Bandenintensitäten erhalten.

Es können folgende Gesetzmäßigkeiten beobachtet werden:

1. Es kommt bei allen Elementen zur Ausbildung eines Kontinuums, das von etwa 350—360 nm reicht und mit zunehmender Wellenlänge bis zu einem Maximum bei etwa 550 nm sehr stark ansteigt. Wie aus den einzelnen Spektren zu ersehen ist, wird die Ausbildung dieses Kontinuums

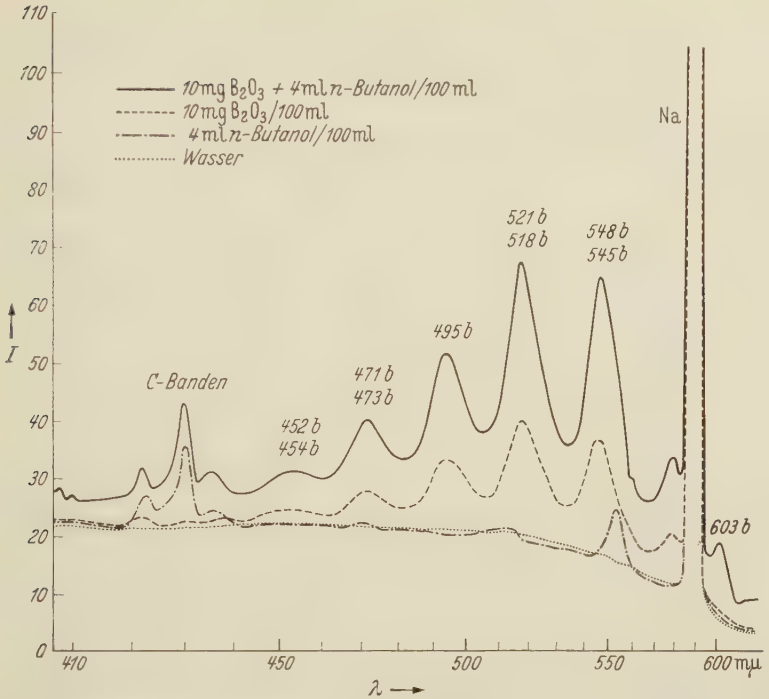

Abb. 3. Die emissionssteigernde Wirkung von n-Butanol auf das Borspektrum. (*a* Atomlinie, *b* Bande)

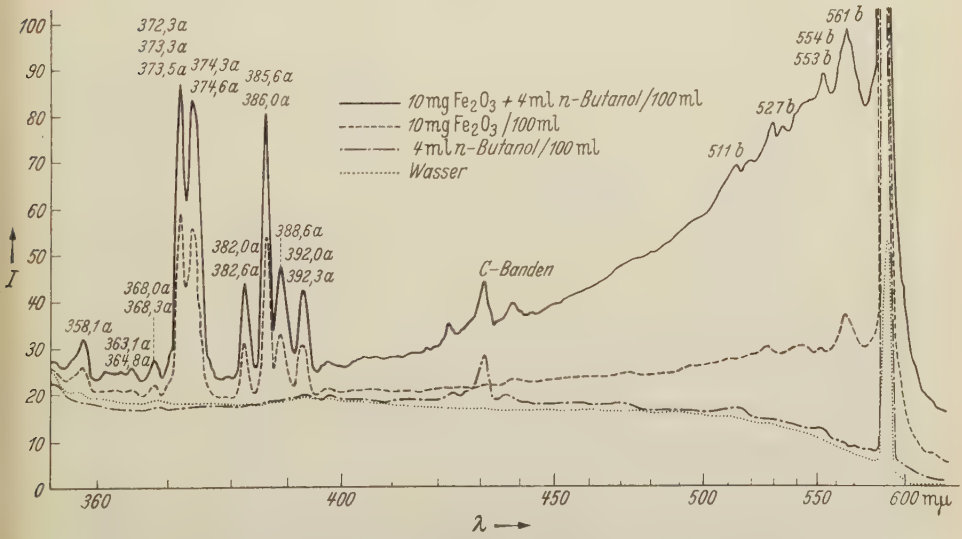

Abb. 4. Die emissionssteigernde Wirkung von n-Butanol auf das Eisenspektrum. (*a* Atomlinie, *b* Bande)

durch n-Butanol besonders stark gefördert. (Wegen der leichten Anregbarkeit in der Flamme und der damit verbundenen wesentlich geringeren elektronischen Verstärkung des Photostromes tritt bei den Elementen

Tabelle 1. *Die prozentuale Verstärkung von Linien und Banden verschiedener Elemente durch n-Butanol. Die Werte wurden durch Vermessung der effektiven Linien bzw. Bandenhöhen erhalten*
(*a* Atomlinie, *b* Bande)

Element	Wellenlänge	Verstärkung in Prozent	Element	Wellenlänge	Verstärkung in Prozent
Li	670,8 *a*	63	Cu	324,8 *a*	55
Na	589,3 *a*	50		327,4 *a*	57
K	404,6 *a*	172	B	471 *b*	165
	766,5 *a*	81		495 *b*	115
Rb	420,2 *a*	155		521 *b*	111
	780,0 *a*	62		548 *b*	143
	794,8 *a*	89	Al	484 *b*	800
Cs	455,5 *a*	115		472 *b*	ohne Butanol
	852,1 *a*	100			nicht vermeßb.
	894,3 *a*	100	In	410,2 *a*	94
Mg	285,2 *a*	58		451,1 *a*	97
	371 *b*	123	Tl	377,6 *a*	80
	383 *b*	119		535,0 *a*	71
Ca	422,7 *a*	81	La	438 *b*	225
	454 *b*	100		442 *b*	238
	622 *b*	173		543 *b*	220
Sr	460,7 *a*	62		560 *b*	140
	609 *b*	100	Fe	373,3 *a*	72
Ba	454 *b*	100		374,6 *a*	75
	515 *b*	132		385,6 *a*	84
	520 *b*	102		561 *b*	157
	553,6 *a*	92	Co	352,0 *a*	100
Cr	425,4 *a*	92		353,3 *a*	100
	454 *b*	172		387,4 *a*	85
	520,5 *a*	95		399,5 *a*	100
Mn	403,5 *a*	95		411,9 *a*	97
	524 *b*	111	Ni	347,3 *a*	55
	561 *b*	98		351,5 *a*	53
V	528 *b*	125		361,9 *a*	67
	550 *b*	100			

Li, Na, K, Rb, Ca, Sr, Mn, In und Tl das beschriebene Kontinuum nicht oder nur sehr schwach in Erscheinung.)

2. Die Banden werden stärker angeregt als Atomlinien.

Der Einfluß des Gasdruckverhältnisses auf die Anregung

Eine Änderung der Gasdrucke führt zu der bereits früher beschriebenen[14] Verschiebung der Intensität und darüber hinaus zu einer Veränderung des prozentualen Anregungsgrades bei Zusatz von n-Butanol.

Der Vergleich der bei verschiedenen Gasdruckverhältnissen aufgenommenen Borspektren (Abb. 5) zeigt, daß die auf S. 359 angegebenen Gasdrucke ein Optimum der Arbeitsbedingungen darstellen.

Tabelle 2. *Prozentuale Emissionserhöhung von Borbanden durch n-Butanol bei verschiedenen Gasdrucken*

Intensitätsverstärkung durch n-Butanol in Prozent

Wellenlänge	p_{O_2} 0,35 atm. p_{O_2} 0,7 atm. Normale Betriebsbedingungen	p_{H_2} 0,7 atm. p_{H_2} 0,7 atm.	p_{O_2} 0,35 atm. p_{H_2} 1,76 atm.
548	110	80	94
521	116	82	100
495	110	37	60
471	140	44	33

In Tab. 2 sind die Intensitätsverschiebungen einer Reihe von Borbanden bei wechselnden Gasdrucken zusammengestellt.

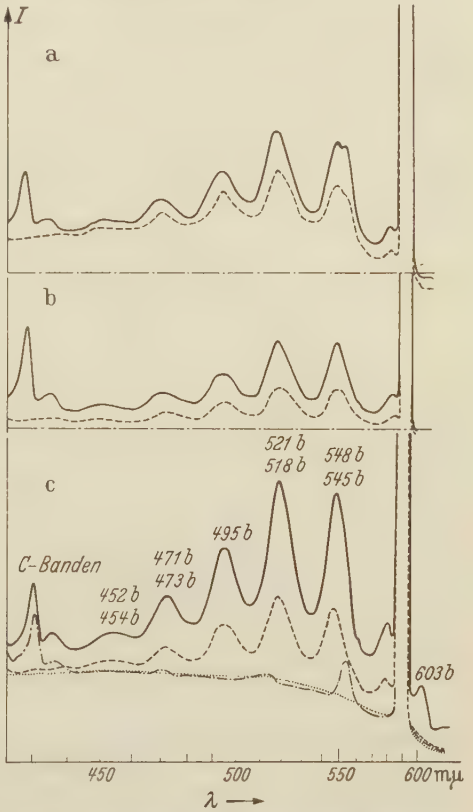

Abb. 5. Borspektrum bei verschiedenen Wasserstoff- und Sauerstoffdrucken. a $p_{H_2} = p_{O_2} = 0{,}7$ atm. b $p_{H_2} = 0{,}35$ atm; $p_{O_2} = 1{,}76$ atm. c $p_{H_2} = 0{,}35$ atm; $p_{O_2} = 0{,}7$ atm

Verschiedene praktische Anwendungsmöglichkeiten in der Analyse

Anwendung der Gesetzmäßigkeiten bei der Anregung durch n-Butanol. 1. Das Kontinuum der verschiedenen Spektren erfährt durch n-Butanol eine erhebliche Verstärkung. Da beim Einstellen des Gerätes auf das Maximum einer Linie oder Bande, also bei der in Abb. 1 angegebenen Meßart, die Intensität des Kontinuums immer mit in die Messung eingeht, ist es z. B. bei der quantitativen Bestimmung des Aluminiums in Tonerdesilicaten[14] unerläßlich notwendig, die Sesquioxyde von den anderen Elementen abzutrennen und dann erst das Aluminium flammenspektrometrisch zu analysieren. Der Hauptteil des Kontinuums wird dann vom Aluminium selbst geliefert und die Störungen, nun nurmehr durch Eisen und Titan, können durch Verwendung einer Eichkurvenschar ausgeschaltet werden. In diesem Falle also dient das vom Aluminium ausgesandte Kontinuum mit zur Bestimmung der Aluminiumkonzentration.

Allgemein läßt sich sagen, daß die Verstärkung des bei allen Elementen auftretenden Kontinuums durch n-Butanol dann zur analytischen Bestimmung ausgenützt werden kann, wenn es sich um die Analyse eines Hauptbestandteiles handelt.

2. Häufig werden manche Linien und Banden erst durch die emissionssteigernde Wirkung von n-Butanol vermeßbar. Das gilt vor allem für die Spektren von Bor, Aluminium und Vanadium. Die erhöhte Anregung der Spektren aller untersuchten Elemente bietet die Möglichkeit, auch schwächere Linien oder Banden zur Bestimmung heranzuziehen und damit bei jenen Wellenlängen zu vermessen, die jeweils am wenigsten gestört sind.

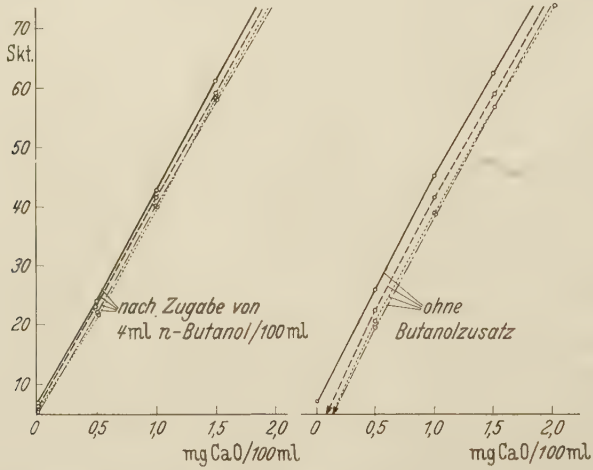

Abb. 6. Ca-Eichkurven nach Zugabe verschiedener Störelemente ohne Butanolzusatz und in Gegenwart von n-Butanol

3. Die Erscheinung, daß Spektrallinien im Flammenspektrum in geringerem Maße durch n-Butanol angeregt wurden als die Banden, bietet die Möglichkeit, solche Banden, die ohne Butanolzusatz durch Linien anderer Elemente gestört werden, wesentlich störungsfreier vermessen zu können, da man durch die spezifisch verstärkte Intensität der Banden diese praktisch über das Störniveau hinaus heben kann.

So kann z. B. die MgO-Bande bei 371 nm, die durch die Eisenlinie bei 372 nm direkt gestört wird, nach Zugabe von n-Butanol bis zu einem Verhältnis von MgO zu Fe_2O_3 = 10:1 noch störungsfrei vermessen werden, während das Konzentrationsverhältnis $MgO:Fe_2O_3$ bei einer Bestimmung ohne Butanolzusatz 20:1 nicht unterschreiten darf.

4. Da die Störung durch Begleitelemente zum großen Teil in das Kontinuum eingehen, wirkt sich die echte Erhöhung der Linien- und Bandenintensitäten durch den Zusatz von n-Butanol dahingehend aus,

daß die gegenseitige Beeinflussung der Elemente in dem Maße abnimmt, wie das zu bestimmende Element durch n-Butanol zusätzlich angeregt wird.

Bei der Untersuchung über die Störeinflüsse von Na, K und Mg auf die Ca-Linie bei 422,7 nm in Tonerdesilicaten[11], (Abb. 6), wurde festgestellt, daß ein Zusatz von 4 ml n-Butanol/100 ml die maximale Fehlerbreite der Bestimmung von 0,2 auf 0,1% absolut herunterdrückt.

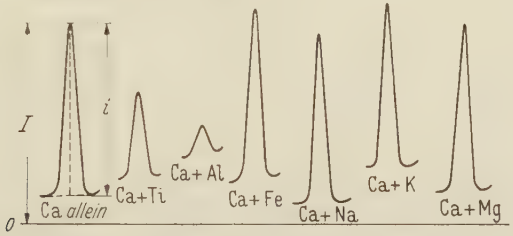

Abb. 7. Der Einfluß der Begleitelemente auf die Ca-Linie bei 422,7 nm

Anwendungsmöglichkeiten der Vermessung der effektiven Linien- bzw. Bandenintensitäten. Eine Reihe von Versuchen zeigte, daß viele Störungen durch Begleitelemente nicht auf einer echten Beeinflussung der betreffenden Linien oder Banden beruhen, sondern auf einem Anheben bzw. Senken des Kontinuums. Störungen dieser Art lassen sich durch Anwenden der auf S. 359 beschriebenen Meßmethode ausschalten.

So stellte sich z. B. heraus, daß die mannigfaltigen Störungen bei der Ca-Bestimmung[1, 2, 6, 10, 12, 16, 17] sich durch Vermessung der effektiven Linienhöhe des Calciums weitgehend beseitigen ließen.

Tabelle 3. *Vergleich der Gesamtintensitäten I mit den effektiven Linienintensitäten i.* Ca-Linie 422 nm

	CaO allein	+ TiO_2	+ Al_2O_3	+ Fe_2O_3	+ Na_2O	+ K_2O	+ MgO
I in cm	9,1	6,1	4,6	9,9	9,0	10,1	9,1
i in cm	7,7	3,9	1,3	7,8	7,8	7,7	7,7

Versetzt man eine Ca^{2+}-Lösung von der Konzentration 3 mg CaO/100 ml der Reihe nach mit den in Tonerdesilicaten vorkommenden Begleitelementen und zwar mit Fe-, Ti-, Al , Mg-, K- und Na-Ionen in Mengen, welche einer Einwaage von 500 mg und einer Zusammensetzung des Ausgangsmaterials von 0,6% CaO, 3% Fe_2O_3, 3% TiO_2, 30% Al_2O_3, 0,6% MgO, 3% K_2O und 0,4% Na_2O entsprechen, so kann beobachtet werden, daß nur der Zusatz von Al^{3+} und Ti^{4+} bei diesem Meßverfahren zu einer echten Emissionsverminderung führt (Abb. 7). Bei einer Vermessung der Gesamtintensität wären die Störungen ungleich größer (Tab. 3).

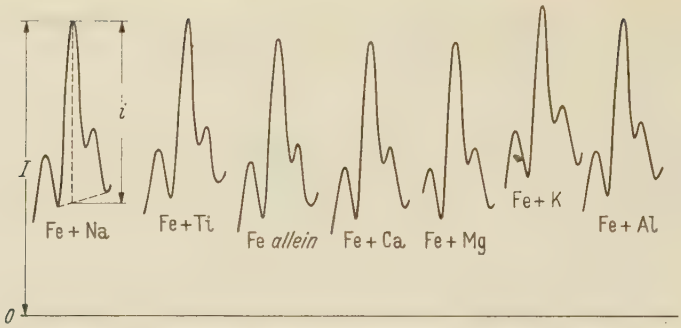

Abb. 8. Der Einfluß der Begleitelemente auf die Fe-Linie bei 385,6 nm

Tabelle 4. *Vergleich der Gesamtintensitäten I mit den effektiven Linienintensitäten i.* Fe-Linie 385 nm

	Fe_2O_3 allein	$+TiO_2$	$+Al_2O_3$	$+MgO$	$+Na_2O$	$+K_2O$	$+CaO$
I in cm	12,2	13,0	13,1	12,1	13,0	13,8	12,1
i in cm	7,8	7,7	7,6	7,7	7,9	7,6	7,7

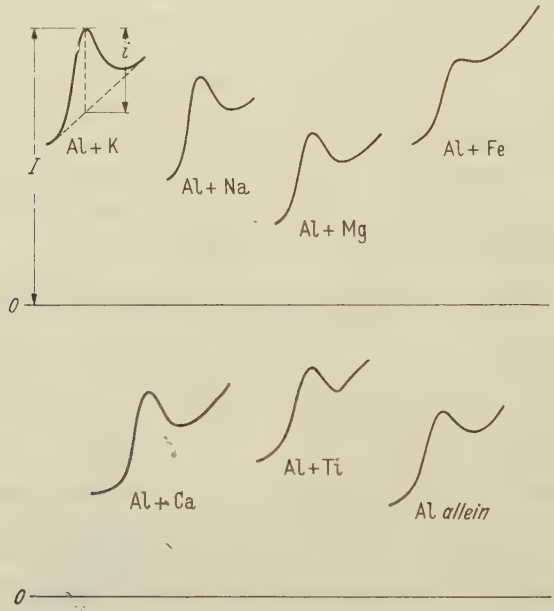

Abb. 9. Der Einfluß der Begleitelemente auf die Al-Bande bei 484 nm

In gleicher Weise wurden Fe^{3+} und Al^{3+} bei den oben angegebenen Konzentrationen untersucht. Dabei wurden beim Eisen die sich nur im Kontinuum bemerkbar machenden Störungen völlig ausgeglichen (Abb. 8, Tab. 4).

Sehr deutlich wurde dieser Effekt bei der Vermessung der Aluminiumbande bei 484 nm, wo das Kontinuum schon sehr stark ausgebildet erscheint und die einzelnen Begleitelemente, mit Ausnahme des Eisens, an Gehalt und Höhe der Bande fast nichts änderten, während die Intensität des Kontinuums außerordentlichen Schwankungen unterworfen war (Abb. 9, Tab. 5).

Tabelle 5. *Vergleich der Gesamtintensitäten I mit den effektiven Linienintensitäten i.* Al-Bande bei 484 nm

	Al_2O_3 allein	+CaO	+TiO_2	+Fe_2O_3	+Na_2O	+K_2O	+MgO
I in cm	6,1	6,8	7,6	8,0	7,4	9,0	5,6
i in cm	2,0	2,4	2,0	1,3	2,5	2,5	2,2

Schließlich wurde der Einfluß der Al-, Fe-, Ca-, Mg-, K- und Na-Ionen auf die Chromlinie bei 429,0 nm untersucht. Die Konzentration an Cr^{3+} und der Begleitelemente entsprachen in etwa der Zusammensetzung eines Chrommagnesitsteins. Dabei wurden jeweils 35 mg Cr_2O_3/100 ml der Reihe nach mit 20 mg Al_2O_3, 20 mg Fe_2O_3, 15 mg MgO, 1 mg CaO, 3 mg K_2O und 0,5 mg Na_2O in Form der Chloride versetzt.

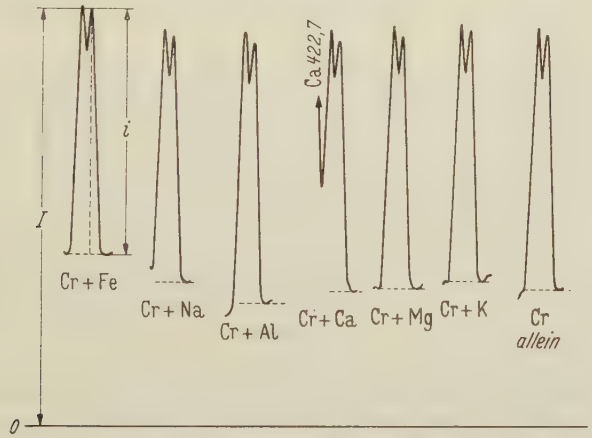

Abb. 10. Der Einfluß der Begleitelemente auf die Cr-Linie bei 429,0 nm

Auch hier war beim Vermessen der effektiven Linienhöhe nur mehr eine geringe gegenseitige Beeinflussung der Elemente zu bemerken. (Abb. 10, Tab. 6.) Eine echte Beeinflussung der Chromlinie wurde nur durch Eisen hervorgerufen. Wegen der in der Nähe der Chromdoppellinie (429,0 und 427,5 nm) liegenden Ca-Linie bei 422,7 nm war es nicht möglich, die Fußpunkte der Doppellinie für die Höhen- bzw. Intensitätsbestimmung zu verbinden. Die Vermessung wurde nach der in Abb. 10 angegebenen Weise durchgeführt.

Über eine praktische Anwendung des Verfahrens für die Bestimmung von Al, Fe, Ca, Mg, K und Na in Tonerdesilicaten nebeneinander, also ohne jede vorherige chemische Abtrennung, ebenso wie über ein

Tabelle 6. *Vergleich der Gesamtintensitäten I mit den effektiven Linienintensitäten i.* Cr-Linie bei 429,0 nm

	Cr_2O_3 allein	$+K_2O$	$+MgO$	$+CaO$	$+Al_2O_3$	$+Na_2O$	$+Fe_2O_3$
I in cm	23,5	23,8	23,4	22,9	22,7	23,1	24,6
i in cm	15,1	14,9	15,1	14,8	15,2	14,7	14,3

Verfahren zur flammenspektrometrischen Bestimmung verschiedener Elemente in Chrommagnesiterzeugnissen soll in späteren Arbeiten berichtet werden.

Zusammenfassung

Der Zusatz von n-Butanol führt zu einer erheblichen Erweiterung der analytischen Möglichkeiten bei der quantitativen flammenspektrometrischen Bestimmung.

Bei allen untersuchten Spektren werden die Intensitäten der Linien und Banden erheblich verstärkt. Die besonders starke Anregung der Banden ermöglicht eine weitgehende Ausnützung der Bandenspektren für analytische Zwecke.

Verschiedene Banden und Linien der Elemente erscheinen überhaupt erst nach Zugabe von n-Butanol in einer vermeßbaren Größe.

Die gegenseitige Beeinflussung der Elemente wird wesentlich geringer.

Durch die Messung der effektiven Linien bzw. Bandenintensitäten können Störungen, die ihre Ursache in einer Beeinflussung der jeweiligen Intensität des Kontinuums haben, ausgeschaltet werden.

Die vorliegende Arbeit wurde mit finanzieller Unterstützung des Bundeswirtschaftsministeriums durchgeführt. Es sei an dieser Stelle dafür verbindlichst gedankt.

Literatur

[1] Abresch, K., u. W. Dobner: Arch. Eisenhüttenwes. **29**, 25 (1958); vgl. diese Z. **163**, 396 (1958). — [2] Baker, L., and L. H. Johnson: Analyt. Chemistry **26**, 465 (1954). — [3] Bryan, H. A., u. J. A. Dean: Analyt. Chemistry **29**, 1289 (1957); vgl. diese Z. **162**, 126 (1958). — [4] Curtis, G. W., H. E. Knauer, and L. E. Gunter: Spec. Tech. Publ. **116**, 67 (1951), Amer. Soc. Testing Materials, Symposium on Flame Photometry. — [5] Dean, J. A., and J. H. Lady: Analyt. Chemistry **27**, 1533 (1955); vgl. diese Z. **151**, 309 (1956). — [6] Dippel, W. A., C. E. Bricker and N. H. Furman: Analyt. Chemistry **26**, 553 (1954); vgl. diese Z. **145**, 67 (1955). — [7] Hegemann, F., W. Hert u. W. Schmidt: Glastechn. Ber. **31**, 81 (1958); vgl. diese Z. **168**, 154 (1959). — [8] Herrmann, R.: Flammenphotometrie. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1956. a) S. 40; b) S. 140—142. — [9] Kingsley, G. R., u. R. R. Schaffert: J. biol. Chemistry **206**, 807 (1954). — [10] Konopicky, K., u. P. Kampa: Tonind.-Ztg. **78**, 61 (1955). — [11] Konopicky, K., E. Köhler u. W. Schmidt: Die flammenspektrometrische Ca- und Mg-Bestimmung in Tonerdesilicaten. (Noch unveröffentlicht). — [12] Margoshes, M., and B. L. Vallee: Analyt.

Chemistry **28**, 180 (1956); vgl. diese Z. **153**, 115 (1956). — [13] Pietzka, G., u. H. Chun: Angew. Chem. **71**, 276 (1959); vgl. diese Z. **172**, 40 (1960). — [14] Schmidt, W., u. K. Konopicky: Ber. dtsch. keram. Ges. **35**, 317 (1958). — [15] Siebert, H., u. S. Rapoport: diese Z. **150**, 81 (1956). — [16] Tschuchibashi, S., and E. Sekido: J. chem. Soc. Japan **77**, 708 (1955). — [17] Williams, J. P., and P. B. Adams: J. Amer. ceram. Soc. **39**, 351 (1956).

Dr. K. Konopicky, Bonn, Helmholtzstraße 27

Victoria (Government) College, Coochbehar, West Bengal, India

Analytical Aspects of some Azo Dyes from Chromotropic Acid

Part VIII*

Spectrophotometric Determination of Thorium with 2-(5-, 6-, and 8-Sulfonaphthylazo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic Acids

By

Sachindra Kumar Datta

With 9 Figures in the Text

(Received May 19, 1959)

This paper describes the spectrophotometric procedures for the determination of thorium with three azo dyes prepared from chromotropic acid and 1-naphthylamine-5-sulfonic acid, 1-naphthylamine-6-sulfonic acid and 1-naphthylamine-8-sulfonic acid[1,2]. These dyes have been named as: SNADNS-5, SNADNS-6 and SNADNS-8 respectively. All the dyes are pink or pinkish-red in colour in acid medium. They exhibit characteristic colour changes with thorium in acid medium, SNADNS-5 becomes blue-violet, SNADNS-6 pinkish blue and SNADNS-8 turns violet. It is peculiar to find that all the dyes show maximum absorbance of colour at the wave length 540 mμ, at p_H varying from 2 to 6, while the thorium complexes with SNADNS-5 and SNADNS-8 indicate absorbance maxima at 610 mμ and that with SNADNS-6 shows maximum intensity at 616 mμ. Thorium forms complexes with all the three dyes only in acid medium, but these complexes are unstable at high acitidy. The optimum p_H for the determination of thorium has been found to be 3.5 for SNADNS-5, 3.02 for SNADNS-6 and 3.2 for SNADNS-8. The absorbance of the dyes are more or less constant over the p_H ranges from 2 to 5. The colour reactions of thorium with all the dyes conform to Beer's law over a wide range of concentration of thorium and the sensitivity of these reactions, according to

* Part VII: See Z. analyt. Chem. **168**, 347 (1959).

Sandell's definition, are: 0.106, 0.160 and 0.170 $\mu g/cm^2$ respectively with the dyes SNADNS-5, SNADNS-6 and SNADNS-8. The study of absorbance of thorium with the dyes, in presence of foreign ions reveals that a large number of foreign ions in considerable quantities may be allowed to be present in the thorium solution without causing interference. The ions which show strong interference are: iron(III), cerium-(IV), zirconium, gold, phosphate, fluoride and oxalate. A few others showed only slight interference.

Experimental

Reagents and Apparatus

Dye Solutions. A 0.1% solutions of the dyes (sodium salts) in water were prepared and used in the determination.

Thorium Nitrate. A stock solution of thorium nitrate tetrahydrate (A. R.) was prepared and estimated gravimetrically by standard methods. The standard solutions used, were made by appropriate dilution of aliquots of this stock solution.

Other Metals. Stock solutions of various metals were prepared by dissolving definite quantities of soluble A. R. salts of the metals in water, the metal contents of which being determined by standard methods.

Buffer Solutions. Buffer mixtures of various p_H were made by mixing requisite amounts of 1 M HCl- with 1 M sodium acetate solutions.

Apparatus. Absorbance measurements were carried out with a Beckman Spectrophotometer, Model DU using 1 cm cells. A Beckman p_H meter, Model G was used to determine the p_H of solutions. A Hanovia Model 7, ultraviolet lamp was used for taking readings under UV-light.

Colour Reactions and Absorption Spectra

Thorium reacts with the dyes and develops colours very rapidly which remain stable for a considerable period. The colour reactions of thorium with the dyes were studied in day light and ultraviolet light and the results are recorded in Table 1.

Table 1. *Colour Reactions of Thorium with the Dyes*

No.	Reagents: dyes prepared from	Colour of dyes in day light p_H 4.2	Colour of Th complexes at p_H 3.0	
			day light	UV-light
R_4	1-Naphthylamine-5-sulfonic acid (SNADNS-5)	pinkish red	blue violet	violet
R_5	1-Naphthylamine-6-sulfonic acid (SNADNS-6)	bright pink	pinkish blue	bluish-violet
R_6	1-Naphthylamine-8-sulfonic acid (SNADNS-8)	bright pink	violet	deep violet

The complexes were formed by transferring aliquot quantities of thorium to 50 ml volumetric flasks and adding about 5 ml of the dye solution. The p_H of the mixtures was adjusted by adding 0.1 N HCl or NaOH and the volume was made up to the mark with water. Similar solutions of the dyes were also prepared. Blank solutions were prepared by adding water in place of thorium or dye solutions. The spectral

absorption values of the thorium complexes and of the dyes alone against water blank as reference solution, were read at various wave lengths ranging from 350 mμ to 660 mμ. The absorbances of the dyes were also measured against water

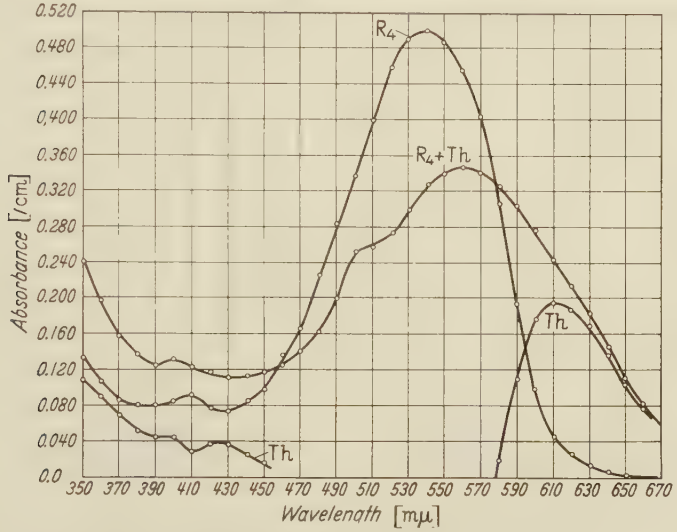

Fig. 1. Absorption spectra. *Th* $1.59 \cdot 10^{-4}$ M; R_4 $1.61 \cdot 10^{-4}$ M

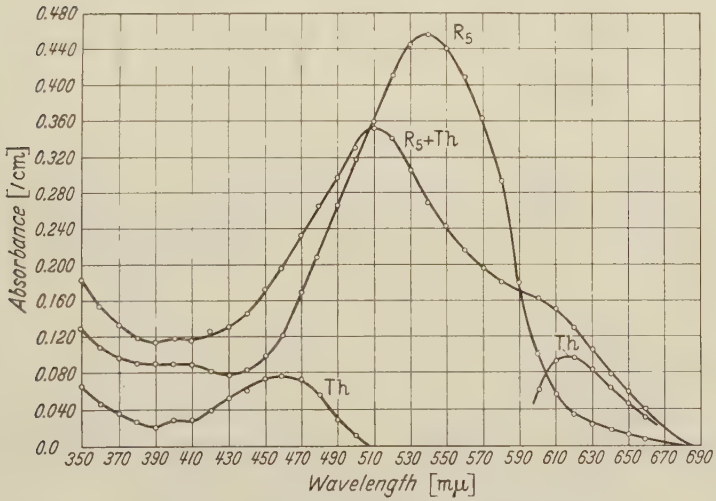

Fig. 2. Absorption spectra. *Th* $1.59 \cdot 10^{-5}$ M; R_5 $1.61 \cdot 10^{-5}$ M

blank. The absorbance values of thorium complexes were found out by measuring the solutions of thorium containing the reagents against the solutions of reagents as blanks.

The spectral curves obtained from these readings have been shown in Fig. 1, 2 and 3.

Choice of Wavelengths

It appears from Fig. 1, 2 and 3 that all the three dyes have maximum absorbance in acidic solution at 540 mμ. Thorium complexes of the dyes SNADNS-5 and SNADNS-8 show maximum absorbance at 610 mμ. The complex with SNADNS-6 presents two absorbance maxima, one at

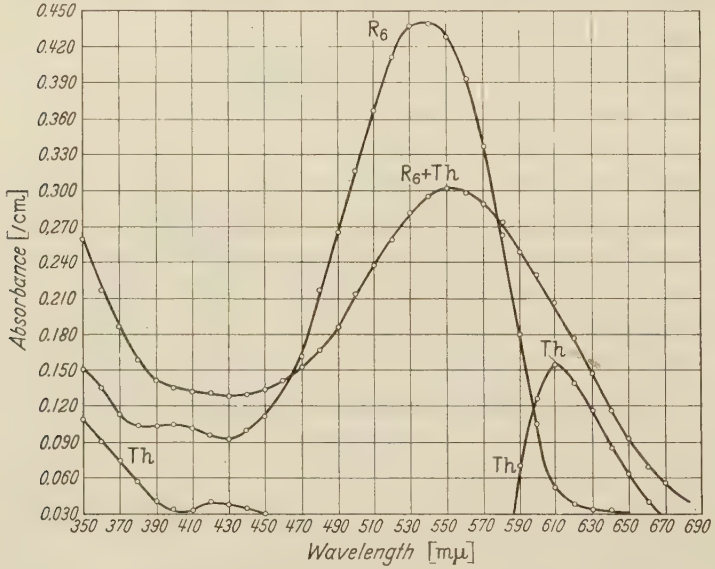

Fig. 3. Absorption spectra. *Th* $1.59 \cdot 10^{-4}$ M; R_6 $1.61 \cdot 10^{-4}$ M

460 mμ and the other at 616 mμ. The wave length 610 mμ is suitable for the determination of thorium with SNADNS-5 and SNADNS-8, as at this wave length the absorbance of the dyes is small. In case of the dye SNADNS-6, the wave length 616 mμ is used for the measurement of thorium, as at 460 mμ the dye shows a considerable absorption.

Different Effects

Hydrogen Ion Concentration. As the thorium complexes of all the dyes are unstable at high acidity, the proper acid concentration at which maximum intensity of colour would occur is to be found out. A set of solutions containing a definite quantity of thorium and the dye were adjusted to different p_H with 0,1 N HCl or NaOH solution or buffer mixtures. The colour intensity of these was measured against the reagent blank at the wave length maximum. The colour absorptions of the dyes alone against water blank at various acidity were also measured. The results have been represented in Figs. 4, 5 and 6. It is seen that a steep increase in the absorbance of the thorium complex of SNADNS-5 occurs between p_H 2 and 3, maximum intensity occurring at 3.56, the intensity

falls again sharply from p_H 4 on ward. The complex of SNADNS-6 shows a similar sharp increase in intensity from p_H 2 to 2.8 and remains constant up to about 3.5 and then falls mildly, while in case of the

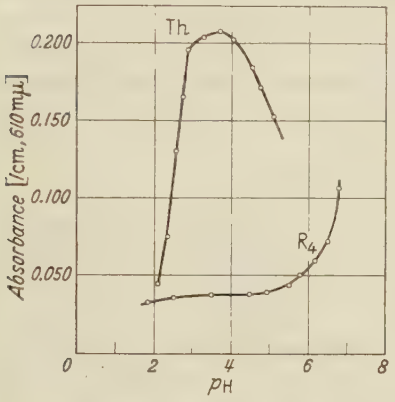

Fig. 4. Effect of p_H on absorbance. *Th*:*Th*-complex; R_4:reagent

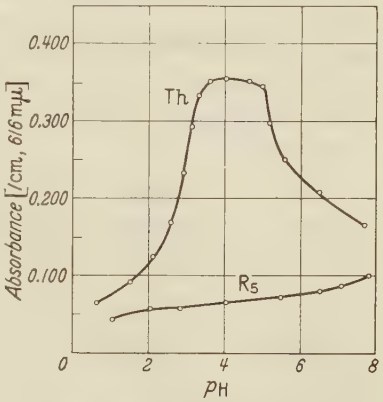

Fig. 5. Effect of p_H on absorbance. *Th*:*Th*-complex; R_5:reagent

complex of SNADNS-8, the intensity rapidly rises from p_H 2 and reaches a maximum at 3.2 and then decreases again gradually. The colour intensity of the dyes SNADNS-5 and SNADNS-6 remain more or less constant over a p_H from 2 to 5 and from 3 to 4 in case of SNADNS-8. On the basis of these curves, the optimum p_H for the determination of thorium with the dyes SNADNS-5, -6, and 8-, are: 3.5, 3 and 3.2 respectively.

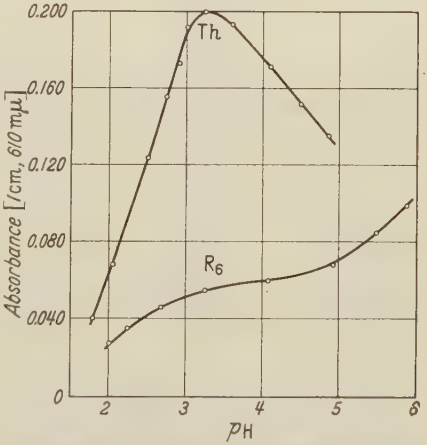

Fig. 6. Effect of p_H on absorbance. *Th*:*Th*-complex; R_6:reagent

Amounts of Reagents. It was seen that satisfactory results were obtained by using about 3 ml of 0.1% solution of the dyes for about 1 mg of thorium per 25 ml volume. A large excess of the dyes should be avoided.

Time of Standing and Stability of Colour. The colour of the complexes develops almost immediately and nearly constant absorbance readings are obtained for a period of 24 hours, after which a gradual but slow change in reading was marked. It is better to allow about 20 minutes' time for the reaction to reach equilibrium before the absorbance readings are taken.

Temperature. Temperature has very slight effect on the thorium colour reaction. It was found that the complexes were stable upto 60°C, beyond which slight turbidity occurred in the solutions.

Age of the Dye Solutions. The solutions of the dyes were kept in the laboratory for some days and were tested for their absorbance from time to time. It was seen that dye solutions remained unchanged for about 2 weeks after which gradual deterioration was noticed. The use of fresh solutions is, however, always recommended in the determination of thorium.

Standard Curves for Thorium

A series of thorium-complex solutions of the dyes, having different concentrations of thorium and the requisite amount of the dyes, were

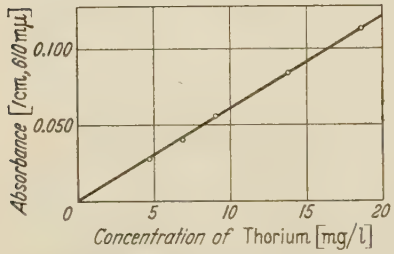

Fig. 7. Calibration curve. pH 3.6. *Th*-complex of R_4

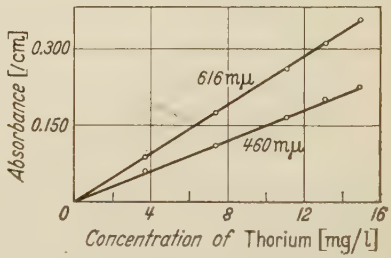

Fig. 8. Calibration curves. pH 2.82. *Th*-complex of R_5

prepared. Absorbances of these solutions were measured at the optimum pH and at the wave length maxima, using the reagent blanks as reference solutions. The curves have been shown in Figs. 7, 8 and 9. It is observed that the colour reactions of thorium with all the dyes followed Beer's law within a wide range of thorium concentration: 2 mg to 50 mg per litre.

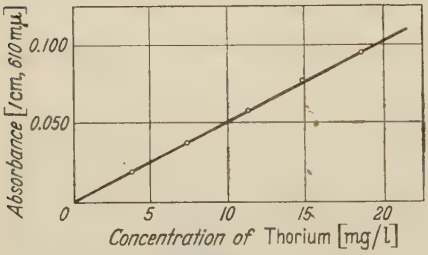

Fig. 9. Beer's Law curve. *Th*-complex of reagent R_6. pH 3.2

Procedure for the Determination of Thorium in Pure Solutions

To 10 ml of thorium solution containing 4 mg of thorium, add 10 ml of 0.1% dye solution, dilute it to about 25 ml. Adjust the pH of the solution to 3 by adding 0.1 N HCl or NaOH solution and finally make up the volume to 25 ml with water. Stopper and mix thoroughly, allow to stand for 20 minutes. Measure the absorbance in the spectrophotometer with a slit width at maximum sensitivity at the selected wave length maxima, against the reagent blank at the same pH.

Sensitivity

The sensitivity of the dyes towards the detection of thorium was found out by measuring absorbance of the dyes containing decreased amounts of thorium. The sensitivity of the reactions was also determined

Table 2. *Absorbance Index of Thorium Complexes of Dyes*

Thorium mg/lit	Absorbance	Absorbance Index	Deviation from average	Dev. %
		SNADNS-5		
2.36	0.014	5.93	+ 0.06	1.02
3.54	0.021	5.93	+ 0.06	1.02
4.63	0.027	5.83	− 0.04	0.67
6.99	0.040	5.73	− 0.14	2.38
7.40	0.043	5.81	− 0.06	1.02
9.25	0.053	5.73	− 0.14	2.38
11.10	0.066	5.94	+ 0.07	1.19
13.88	0.082	5.90	+ 0.03	0.51
18.50	0.110	5.94	+ 0.07	1.19
20.86	0.124	5.94	+ 0.07	1.19
	Av.	5.87		
	Av. dev. %	1.26		
		SNADNS-6		
2.4	0.060	25.00	+ 0.72	2.96
5.6	0.135	24.10	− 0.18	0.74
8.8	0.212	24.09	− 0.19	0.78
12.4	0.297	23.95	− 0.33	1.40
15.6	0.378	24.23	− 0.05	0.21
18.0	0.438	24.33	+ 0.05	0.21
	Av.	24.28		
	Av. dev., %	1.05		
		SNADNS-8		
3.7	0.020	5.40	+ 0.06	1.12
7.4	0.039	5.27	− 0.07	1.31
11.1	0.059	5.30	− 0.04	0.75
14.8	0.080	5.41	+ 0.07	1.31
18.5	0.099	5.35	+ 0.01	0.19
22.5	0.117	5.20	− 0.14	2.62
24.0	0.130	5.42	+ 0.08	1.50
	Av.	5.34		
	Av. dev., %	1.25		

from the standard curves using Sandell's criterion. The practical sensitivity as found out with SNADNS-5, -6 and -8 are respectively: 0.31 μg, 0.42 μg and 0.50 μg and those according to Sandell are: 0.106 μg, 0.16 μg and 0.17 μg.

Absorbance Index of the Thorium Complexes

In order to ascertain whether the colour reactions of thorium with the dyes were stoichiometric or not, absorbance of solutions containing

varying amounts of thorium and the dyes were measured by using the standard procedure described and the absorbance index for each determined. The very little deviation in the absorbance index (Table 2) shows that all the colour reactions are stoichiometric in nature.

Effect of Diverse Ions

The effect of various cations and anions on the determination of thorium with dyes have also been studied and the results placed in Table 3. The metal ions which were found to interfere are: copper, tin,

Table 3. *Effect of Foreign Ions on the Determination of Thorium with SNADNS-5, SNADNS-6 and SNADNS-8*
(All solutions contain 5 ppm of thorium)

Ion	Conc. of ion (ppm)	Interference observed	Ion	Conc. of ion (ppm)	Interference observed
Cu^{2+}	15	very slight	Ce^{3+}	25	none
Hg^{2+}	50	none	Ce^{4+}	2	heavy
Sn^{2+}	20	slight bleaching	La^{3+}	20	none
Fe^{2+}	20	slight interference	Ti^{4+}	20	none
Fe^{3+}	2	heavy	Zr^{4+}	2	heavy
Al^{3+}	20	none	Au^{3+}	2	heavy
Ca^{2+}	20	slight bleaching	UO_2^{2+}	15	none
Ba^{2+}	20	slight bleaching	PO_4^{3-}	2	heavy
Mg^{2+}	20	none	F^-	2	heavy
Ni^{2+}	20	slight	$C_2O_4^{2-}$	2	heavy
Co^{2+}	20	slight			

iron, calcium, nickel, cobalt, cerium(IV), zirconium and gold. The complex forming anions like phosphate, fluoride and oxalate interfered. It was of interest to note that the complexes of all the dyes behaved similarly towards these ions.

Discussion

Three azo dyes have been used here for the determination of thorium. These dyes have been prepared by coupling chromotropic acid with diazotised 1-naphthylamine-5, -6 and -8-sulfonic acids. All the dyes show very similar reactions towards various cations and anions. With thorium they form coloured lakes or chelate complexes, which are stable only in slightly acid medium and fairly stable to heat. The pink to violet thorium complexes of all these isomeric dyes give very similar absorption spectra showing absorption maxima more or less at the same wave length; the dyes themselves also behave similarly, but their absorbance maxima occur at a far distant wave length.

The thorium complexes of all the dyes follow Beer's law over a wide range of concentration of thorium and are stable for about 24 hours. The spectrophotometric method developed for the determination of

thorium with the dyes is simple and less time-consuming. The optimum p_H for such determination varys from 3 to 3.5. The colour reactions are stoichiometric, the sensitivity of the reactions are good, varying from 0.11 to 0.17 μg per sq. cm. Of the three isomeric dyes, the 5-sulfonic compound is found to be the most sensitive. A large number of common ions do not interfere in the determination of thorium. The ions which interfere and should be absent in thorium solutions, are: copper, tin, iron, calcium, barium, nickel, cobalt, cerium(IV), zirconium, gold, phosphates, fluorides, and oxalates.

Acknowledgement. The work has been carried out in the Chemical Laboratories of Darjeeling Government College and Bose Research Institute, Calcutta. The author is grateful to the authority of the College and to Dr. D. M. Bose, Director and Dr. P. K. Bose, Head of the Department of Chemistry, Bose Research Institute, for facilities offered to him.

References

[1] Datta, S. K.: Naturwissenschaften **43**, 1 (1956). — [2] Datta, S. K.: Z. analyt. Chem. **167**, 105 (1959).

Sachindra Kumar Datta, Chem. Laboratory, Victoria (Government) College, Coochbehar West Bengal, India

---

Victoria (Government) College, Coochbehar, West Bengal, India

Analytical Aspects of some Azo Dyes from Chromotropic Acid

Part IX*

Spectrophotometric Determination of Thorium with 2-(4-Sulfo-2-hydroxynaphthylazo)-1,8-dihydroxynphthalene-3,6-disulfonic Acid and 2-(3,6-Disulfo-8-hydroxynaphthylazo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic Acid

By

Sachindra Kumar Datta

With 6 Figures in the Text

(Received August 19, 1959)

Two azo dyes have been prepared by diazotising 1-amino-2-naphthol-4-sulfonic acid and 1-amino-8-naphthol-3,6-disulfonic acid and coupling with chromotropic acid in alkaline medium[1]. These dyes have been abbreviated as OH-SNADNS (R-7) and DSNADNS (R-8) respectively[2]. They are reddish-violet in alkaline medium and red in acid solution.

* Part VIII: See Z. analyt. Chem. **173**, 369 (1960).

Thorium produces a bluish-violet colour with OH-SNADNS and pinkish-blue with DSNADNS in slightly acid solution. In ultraviolet light these solutions appear deep violet and blueviolet respectively. The thorium complexes are stable for a considerable length of time and fairly stable to heat. These complexes of the dyes: OH-SNADNS and DSNADNS exhibit maximum absorbance at 610 and 620 mμ respectively, while the dyes alone are found to show maximum absorbance at 520 and 530 mμ respectively. The colour intensity of the thorium complexes changes with p_H of the solution, maximum intensity being obtained at p_H 2.6 and 2 respectively for the complexes of OH-SNADNS and DSNADNS. These colour reactions obey Beer's law for a low concentration of thorium and their sensitivities, according to Sandell's criterion, are 0.16 and 0.10 μg per cm^2 respectively. A number of ions are found to interfere in the determination of thorium with the dyes spectrophotometrically, when present in thorium solution; they are: Cu, Sn, Fe, Ca, Ba, Ni, Co, Ce^{IV}, Zr, Au, U and phosphates and fluorides.

Experimental

Reagents and Apparatus

Dye Solutions. 0.1% solutions of the dyes (sodium salts) in water were prepared and used in the determination.

Thorium Solution, Stock Solutions of Various Metals, Buffer Solutions, Apparatus, see Part VIII[3].

Absorption Spectra of the Dyes and Thorium Complexes

The optical densities of the solutions of the red coloured dyes were measured at different wave lengths against water blank, the p_H of the solutions of OH-SNADNS (R-7) and DSNADNS (R-8) were 2.6 and 2 respectively. The absorption spectra obtained (Fig. 1 and 2) show that the absorption maximum for the former dye is at 520 mμ and that for the latter is at 530 mμ.

The dyes react with thorium almost instanteneously in slightly acid medium and the colour devepoled remains stable for a considerable period of time. The thorium complexes of the dyes were prepared by mixing an aliquot quantity of thorium solution in a 50 ml measuring flask with about 8 ml of the dye solution. The p_H of this mixture was adjusted by 0.1 N HCl or NaOH solution and then the volume was made up with water, the p_H of the solutions containing the dyes R-7 and R-8, were 2.6 and 2 respectively. The spectral absorption values of these solution against water blank and dye solutions as reference solutions, were separately found out. The spectral curves obtained in this way are presented in Fig. 1 and 2. The shift in the absorption band towards longer wave length was due to the formation of thorium complexes with the dyes. The maximum absorbance of the complexes with OH-SNADNS

and DSNADNS occur at 610 and 620 mμ respectively. These wave lengths were chosen for all spectrophotometric studies, since the absorption of the dyes at these wave lengths were small.

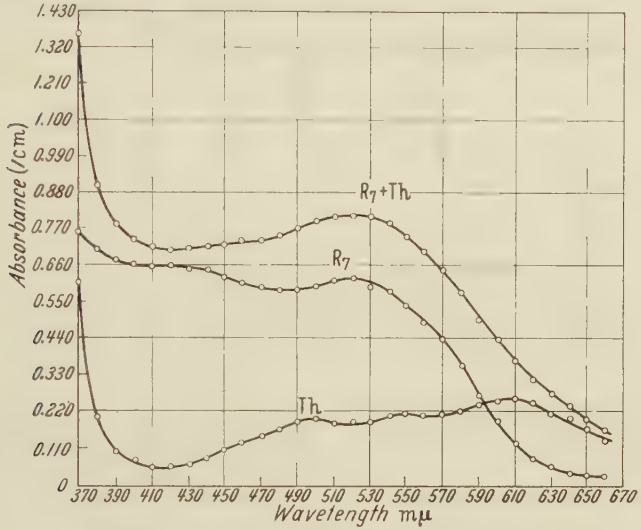

Fig. 1. Absorption spectra. *Th* 1.79 · 10^{-4} M; R_7 1.88 · 10^{-4} M

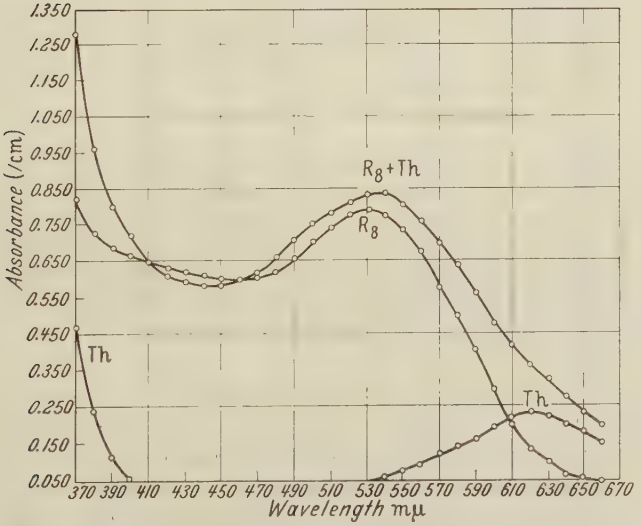

Fig. 2. Absorption spectra. *Th* 1.79 · 10^{-4} M; R_8 2.03 · 10^{-4} M

Effect of Hydrogen Ion Concentration

The effect of p_H on the thorium complexes and the dyes was studied in order to find out the suitable range of p_H for the estimation of thorium.

The p_H of solutions was adjusted with 0.1 N HCl or NaOH solution. From the study of absorbance of these solutions it was found that the absorbance of the dyes remain more or less constant between p_H 2 to 4 at the respective wave length maxima. The thorium complex of the dye R-7 shows maximum intensity between p_H 2 to 3 (Fig. 3) and that of the dye R-8, maximum absorbance occurs at p_H 2 (Fig. 4).

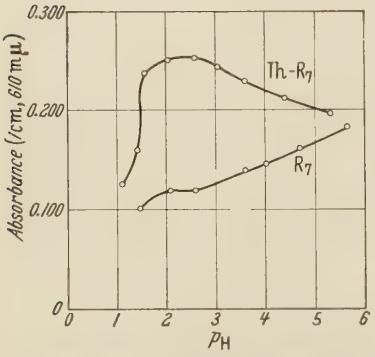

Fig. 3. Effect of p_H on absorbance (R_7)

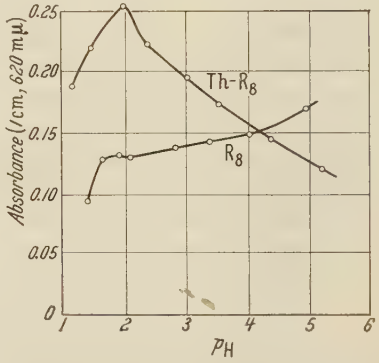

Fig. 4. Effect of p_H on absorbance (R_8)

In further study the effect of the *amount of dyes necessary for estimation, the effect of temperature, time of standing and age of dye solutions* were examined. The results of these experiments were the same we have found in earlier work (see Part VIII[3]).

Standard Procedure for the Estimation of Thorium

To a 25 ml volumetric flask, take 10 ml of a standard thorium solution containing not more than 2 mg of thorium and add to it 6 ml of dye solution. Dilute the mixture to about 25 ml, adjust the p_H to 2.6 for the dye R-7 and 2 for the R-8 with 0.1 N HCl or NaOH solution and finally make up the volume to 25 ml. Mix thoroughly. Allow the mixture to stand for 20 minutes and then measure the absorbance at 610 mμ for R-7 and 620 mμ for R-8, against reagent blank at the same p_H.

Standard Curve and Sensitivity

Standard curves were prepared from known amounts of thorium and the dyes by following the above procedure. It was found that the curve with R-7 was linear but with R-8 a slightly curved line was obtained, both passing through origin (Fig. 5, 6). The portion of the curve, with R-8, from 0 to 20 mg per litre of thorium was, however, linear. The sensitivity of the reactions, as obtained from the curves, are 0.4 and 0.3 μg of thorium per cm^2, with R-7 and R-8 respectively and those according to Sandell's criterion are: 0.16 and 0.10 μg.

Absorbance Index of Thorium Complexes

The determination of thorium was carried out with the two dyes in pure thorium solutions and the absorbance index for each calculated.

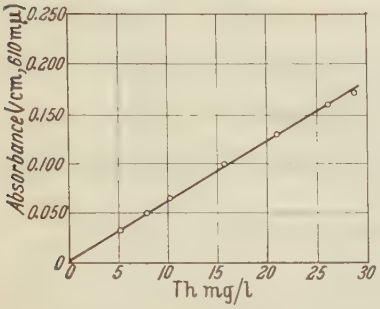

Fig. 5. Standard curve pH 2.6 (*Th-R*$_7$ complex)

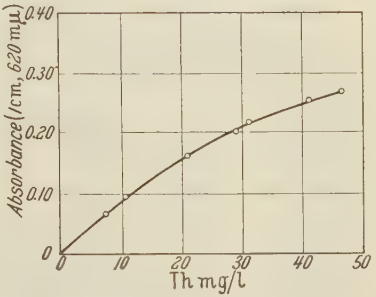

Fig. 6. Standard curve pH 2 (*Th-R*$_8$ complex)

The percentage of deviation in the absorbance index for the complexes with R-7 and R-8, are: 1.86 and 2.73 respectively. The results have been placed in Table 1.

Table 1. *Absorbance Index of Thorium Complexes*

Reagent	Thorium mg/l	Absorbance	Absorbance index	Deviation from average	Deviation %
OH-SNADNS	5.2	0.032	6.15	0.08	1.32
(R_7)	10.0	0.060	6.00	— 0.07	1.15
	20.0	0.122	6.25	0.18	2.96
	25.0	0.155	6.20	0.13	2.14
	30.0	0.179	5.96	— 0.11	1.81
		Av.	6.07		
		Av. Dev. %	1.86		
DSNADNS	2.5	0.24	9.60	0.22	2.34
(R_8)	3.7	0.35	9.46	0.08	0.85
	5.0	0.40	9.00	— 0.38	4.05
	7.50	0.74	9.73	0.35	3.73
	10.40	0.95	9.13	— 0.25	2.66
		Av.	9.38		
		Av. Dev. %	2.73		

Effect of Foreign Ions on the Determination

The study of the thorium complexes of the dyes in presence of various cations and anions reveals that copper, tin, iron, alkaline earth metals, nickel, cobalt and uranium cause slight interference. The ions which show serious interference are: iron(III), cerium(IV), zirconium, gold,

phosphate and fluoride (Table 2). The interfering elements should be removed from solution prior to the determination of thorium.

Table 2. *Study of Interference by Foreign Ions*

Ion	Conc. of ion ppm	Interference observed with the dyes R-7 and R-8	Ion	Conc. of ion ppm	Interference observed with the dyes R-7 and R-8
Copper(II)	15	slight	Cerium(IV)	2	heavy
Mercury(II)	50	none	Cerium(III)	25	none
Tin(II)	20	slight bleaching	Lanthanum	20	none
Iron(II)	20	slight interference	Titanium(IV)	20	none
Iron(III)	2	heavy	Zirconium	2	heavy
Aluminium	20	none	Gold	2	heavy
Calcium	20	slight bleaching	Uranyl(II)	15	slight
Barium	20	slight bleaching	Phosphate	2	heavy
Nickel(II)	20	slight interference	Fluoride	2	heavy
Cobalt(II)	20	slight interference			

Discussion

The two chromotropic azo dyes prepared from 1-amino-2-naphthol-4-sulfonic acid and 1-amino-8-naphthol, 3,6-disulfonic acid form blue-violet and pinkish blue coloured complexes with thorium in slightly acid medium. These are fairly stable. The dyes and the complexes show maximum absorbance at wave lengths widely apart. The colour reactions are sensitive and obey Beer's law. Reproducible results in the determination of thorium are obtained in the concentration range from 2 mg to 80 mg per litre with the first dye and from 1.5 to 10 mg per litre with the second. The colour reaction of thorium with the second dye is more sensitive than that with the first. The complex of the second dye is more stable at higher acidity. But the average deviation of the absorbance index of the second is greater than that of the first. The two dyes behave similarly towards foreign ions, in the determination of thorium. A number of ions interfere in the process. The elements which are found commonly associated with thorium in minerals, viz, iron(III), cerium(IV), zirconium and phosphate, cause serious interference in the estimation of the metal. Separation of these elements should be made prior to the determination of thorium.

Acknowledgement. The work has been carried out in the Chemical laboratories of Darjeeling Government College, Darjeeling and Bose Research Institute, Calcutta. The author expresses his grateful thanks to the authorities of the College and Dr. P. K. Bose, the Head of the Department of Chemistry, Bose Institute, Calcutta, for the facilities offered to him.

References

[1] Datta, S. K.: Naturwissenschaften **43**, 1 (1956). — [2] Datta, S. K.: Z. analyt. Chem. **167**, 105 (1959). — [3] Datta, S. K.: Z. analyt. Chem. **173**, 369 (1960).

Sachindra Kumar Datta, Chem. Laboratory, Victoria (Government) College, Coochbehar, West Bengal, India

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Schlesischen Technischen Hochschule Gliwice und der Analytischen Anstalt der Pädagogischen Hochschule Katowice, Polen

Quecksilber(I)-Titrationen mit Variaminblau als Redoxindicator

Bestimmung von Chlorid-, Bromid- und Quecksilber(I)-ionen*

Von

ZBIGNIEW GREGOROWICZ und JERZY STOCH

Mit 2 Textabbildungen

(Eingegangen am 5. September 1959)

Bei der Bestimmung von Chlorid- oder Bromidionen mit Quecksilber(I)-salzen werden bisher zur Bestimmung des Endpunktes der Titration Adsorptionsindicatoren verwendet, unter anderen Natriumalizarinsulfonat[1], Bromphenolblau[5,11], Bromkresolpurpur[11], Bromkresolgrün[12], in stark sauren Lösungen Diphenylcarbazon[10]. Die Chloridbestimmung kann auch mit Eisen(III)-rhodanid als Indicator durchgeführt werden[6,8].

In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode der Bestimmung von Chlorid- und Bromidionen mit Quecksilber(I)-nitrat unter Verwendung von Variaminblau (VB) (4-Amino-4′-methoxy-diphenylamin) als Indicator angegeben. Der Farbstoff wirkt hier ebenso wie in vielen anderen Fällen (vgl. [4]) als Redoxindicator.

VB kann unter dem Einflusse eines Oxydationsmittels in verschiedene Formen übergehen, die blau, violett oder rot gefärbt sind[3]. Im Falle der Oxydation mit Quecksilber(I)-ionen entsteht in verdünnten Lösungen ein Produkt violetter Färbung. Der Indicator ist im p_H-Bereich 2—6 wirksam[2].

Das den Chloridlösungen zugefügte Quecksilber(I)-nitrat veranlaßt die Ausscheidung von weißem Kalomelniederschlag. Nach dem Überschreiten des Äquivalenzpunktes oxydiert der erste Überschuß von Quecksilber(I)-ionen den in der Lösung befindlichen Indicator, und die Lösung färbt sich violett.

Experimenteller Teil

Reagentien und Apparatur

0,1 n Quecksilber(I)-nitratlösung. Einmal umkristallisiertes Quecksilber(I)-nitrat p.a. (Firma Foch) wurde in 0,01 n Salpetersäure gelöst und zur Stabilisierung mit einem Tropfen metallischem Quecksilber versetzt. Der Titer der Lösung wurde

* Vorgetragen auf der III. Arbeitstagung für analytische Chemie in Prag am 1. September 1959.

mit Natriumchlorid p.a. (Firma Foch) eingestellt. In der benutzten Quecksilber(I)-nitratlösung war mit Kaliumjodid kein Quecksilber(II) nachzuweisen.

0,1%ige Variaminblau-Indicatorlösung wurde nach L. Erdey u. E. Bodor[2] bereitet.

0,1 n Natriumchloridlösung wurde in üblicher Weise aus reinstem Natriumchlorid hergestellt[7].

0,1%ige Bromkresolgrünlösung und 0,1%ige Bromkresolpurpurlösung. 0,01 g der Indicatoren wurden in 25 ml Äthanol gelöst, die Lösungen wurden mit Wasser zu 100 ml ergänzt.

Apparatur. Zur potentiometrischen Titration benutzten wir das Gerät „Titroscop" mit der Elektrodenkombination Hg/Hg_2Cl_2; $KCl_{gesätt.}/(KNO_{3\,gesätt.})/Pt$. Während der Titration wurde magnetisch gerührt.

Untersuchungen des Reaktionsverlaufs

In verdünnter Lösung (0,5 ml VB in 25 ml Wasser) wird der Indicator sehr langsam oxydiert. Die Oxydationsgeschwindigkeit wächst bei Zugabe von Ammoniumnitrat sehr bedeutend. Die Verhältnisse sind in Abb. 1 graphisch dargestellt. Man versetzte gemessene Mengen 50%iger Ammoniumnitratlösung mit 0,5 ml Indicatorlösung und ergänzte mit Wasser zu 25 ml. Die violette Färbung entstand nach Zugabe von 0,05 ml (Kurve 1) oder 0,1 ml (Kurve 2) 0,1 n Quecksilber(I)-nitratlösung. Die Zeit von der Zugabe von Quecksilber(I)-nitrat bis zum Erscheinen der intensiven violetten Färbung wurde gemessen. In einem Ammoniumnitratmedium und in Gegenwart von Kalomel wird der Indicator vom Quecksilber(I)-überschuß in weniger als 30 sec oxydiert. Eine große Menge Kalomelniederschlag verzögert die Indicatoroxydation. Besondere Versuche zeigten, daß die Nitrate von Calcium, Natrium oder Kalium die Indicatoroxydation viel weniger beschleunigen als Ammoniumnitrat.

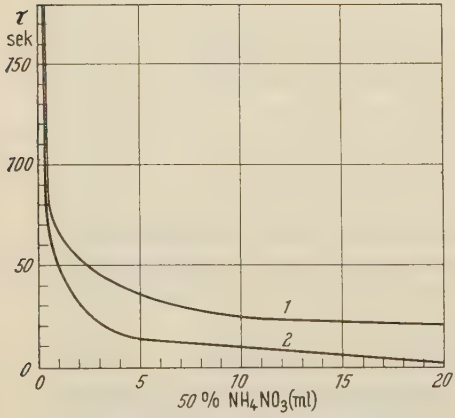

Abb. 1. Einfluß der Menge von Ammoniumnitrat auf die Schnelligkeit der Oxydation von Variaminblau mit 0,1 n Quecksilber(I)-nitratlösung. Kurve *1*: 0,05 ml; Kurve *2*: 0,1 ml $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung

Man untersuchte das Verhalten von VB gegen die einzelnen Reaktionsteilnehmer. 10 ml einer Kalomelsuspension in Wasser wurden mit 0,5 ml Indicatorlösung versetzt. Nach Ablauf von 3 min war eine kaum sichtbare Rosafärbung auf dem Niederschlag festzustellen, die nach 5 min deutlich wahrnehmbar wurde. Ersetzte man unter sonst gleichen Bedingungen das Wasser durch Ammoniumnitratlösung, so änderte sich die Färbung selbst nach 30 min kaum nachweisbar. Ein Gemisch von

0,5 ml der Indicator- und 10 ml 50%iger Ammoniumnitratlösung blieb innerhalb 30 min unverändert.

Das Oxydationsprodukt von VB ist gegen einen Überschuß von Quecksilber(I)-ionen nicht stabil; nach Ablauf von ungefähr einer halben Stunde bildet sich ein farbloses Zersetzungsprodukt. Der Zersetzungsprozeß ist nicht umkehrbar. In heißer Lösung verläuft die Zersetzung schneller.

Bestimmung von Chlorion

Zu der zu untersuchenden Chloridlösung gibt man ungefähr 1 g festes Ammoniumnitrat auf 10 ml Endvolumen der Lösung sowie 0,5 ml 0,1%ige VB-Lösung und läßt 0,1 n Quecksilber(I)-nitratlösung unter ständigem Mischen tropfenweise bis zum Auftreten einer dauerhaften nichtverschwindenden Violettfärbung zufließen. Konzentrierte Lösungen soll man energisch mischen. Bei serienmäßigen Analysen ist es ratsam, den Indicator erst am Ende der Titration zuzusetzen.

Tabelle 1. *Verbrauch an 0,1 n $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung in Milliliter bei verschiedenen Konzentrationen und Volumina der Chloridlösung*

n Lösung \ ml	5	10	25
0,01	0,45	0,90	2,15
	0,45	0,90	2,18
	0,45	0,90	2,20
	0,45	0,90	2,18
	0,45	0,90	2,20
0,05	2,17	4,35	10,70
	2,19	4,30	10,73
	2,16	4,30	10,75
	2,20	4,30	10,77
	2,17	4,35	10,70
0,1	4,33	8,60	21,55
	4,38	8,60	21,50
	4,35	8,50	21,50
	4,35	8,60	21,55
	4,35	8,55	21,50

Nach Zugabe der ersten Tropfen der Quecksilber(I)-nitratlösung bildet sich eine grünliche Suspension, die ihre Farbe auch während der weiteren Titration nicht ändert. Erst in der Nähe des Äquivalenzpunktes erfolgt eine schwach sichtbare Änderung der Schattierung nach Graublau. Der erste überschüssige Tropfen Quecksilber(I)-nitratlösung veranlaßt eine violette Färbung der Lösung. Wird der Chloridlösung vor dem Erreichen des Äquivalenzpunktes auf einmal eine große Menge Quecksilber(I)-nitratlösung zugegeben, so kann eine örtliche Oxydation des Indicators erfolgen, was mit Rücksicht auf die Langsamkeit seiner Reduktion einen Fehler im Erkennen des Endpunktes veranlassen kann.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse einiger Titrationen zusammengestellt, die nach der oben gegebenen Arbeitsvorschrift durchgeführt worden sind. Man erkennt, daß das Verfahren gut reproduzierbare Werte liefert.

Temperaturerhöhung beschleunigt die Oxydation des Indicators etwas und führt dazu, daß das Titrationsende bei etwas kleinerem Verbrauch an Maßlösung beobachtet wird. Der bei etwa 50°C gefundene Endpunkt der Titration entspricht den Endpunkten, welche man bei anderen Methoden findet (Tab. 2).

Ähnlich wie Chlorionen können auch Bromionen bestimmt werden. Auch die Bestimmung von Quecksilber(I)-ionen ist möglich. Man versetzt dazu die zu untersuchende Probe mit einem Übermaß an titrierter Chloridlösung und titriert den Überschuß mit Quecksilber(I)-nitratlösung von bekanntem Gehalt zurück.

Tabelle 2. *Verbrauch an 0,1 n $Hg_2(NO_3)_2$-Lösung in Millilitern bei verschiedenen Chloridbestimmungsmethoden*

NaCl 0,1 n-Lösung ml	Variaminblau		Potentiometrische Bestimmung	Adsorptionsindicatoren	
	kalte Lösung	heiße Lösung		Bromkresolgrün	Bromphenolblau
25	21,55	21,25	21,25	21,25	21,28
	21,50	21,25	21,25	21,25	21,30
	21,50	21,25	21,25	21,24	21,23
	21,50	21,25	21,25	21,26	21,23
	21,55	21,25	21,25	21,25	21,23

Bei der Bestimmung von Chlorid und Bromid erhielten wir gute Resultate im Konzentrationsbereich der Lösungen von 0,005—0,5 n.

Diskussion der Ergebnisse

Den Oxydationsprozeß von VB kann man im wesentlichen durch die folgende Gleichung beschreiben:

$$VB_{Red} + Hg_2^{++} = VB_{ox} + 2\,Hg. \qquad (1)$$

Dieser Prozeß ist reversibel, doch ist das Gleichgewicht unter den Bedingungen der Analyse stark nach rechts verschoben, weil das freie Quecksilber mit der Zeit seinen Dispersionsgrad ändert und aus dem Reaktionsmedium ausscheidet. Die Schnelligkeit des Oxydationsprozesses nimmt nach dem S. 384 Gesagten, im Ammoniumnitratmedium bedeutend zu, dagegen haben Natrium-, Kalium- und Calciumnitrat eine viel geringere beschleunigende Wirkung. Ähnlich wie Ammoniumnitrat, wenn auch etwas schwächer wirkt Harnstoff. Man darf daher annehmen, daß für die Kinetik des Prozesses nicht die Vergrößerung der Ionenstärke der Lösung und nicht die Wirkung von Nitrationen maßgebend ist, sondern daß es sich ausschließlich um einen Einfluß der Ammoniumionen handelt. Gewisse Informationen über die Wirkung der Ammoniumionen liefern potentiometrische Titrationen, deren Ergebnisse in Abb. 2 graphisch dargestellt sind.

Das Potential der Platinindicatorelektrode ist durch die Gleichung

$$E_{Pt} = E_0 + \frac{0{,}059}{Z} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \qquad (2)$$

bestimmt, und für das System $Hg_2^{2+}/2\,Hg$ nach der Überschreitung des Äquivalenzpunktes gilt:

$$E_{Pt} = 0{,}798 + 0{,}059 \log [Hg_2^{2+}]. \qquad (3)$$

Mit $[Hg_2^{2+}]$ ist die Konzentration an Quecksilber(I) mit Berücksichtigung der Ionen bezeichnet, welche aus der Dissoziation des gelösten Teils des Kalomels stammen. Wie aus den Titrationskurven in Abb. 2 folgt, verursacht die Zugabe von Ammoniumnitrat eine Verschiebung des Äquivalenzpotentials in Richtung zu positiveren Potentialen (Kurven 1 und 2). Die Kurve 3 stellt die Änderungen dE/dV für das System dar, welches außer Ammoniumnitrat auch den Redoxindicator enthält. Der Punkt *A* auf der Kurve 3 entspricht dem Maximumpunkte auf der Kurve 2 oder dem Äquivalenzpotential für das System $VB_{Red} = BV_{Ox}$. Die Differenz der Konzentrationen an Quecksilber(I)-nitrat zwischen den Punkten *A* und *B* entspricht der Konzentration des Oxydanten, die zur Oxydation des in der Lösung vorhandenen Indicators benötigt wird. Die Änderungen der Ammoniumnitratkonzentration haben keinen Einfluß auf den Verbrauch an Quecksilber(I)-nitrat. Das zeigen die bei den Titrationen erhaltenen reproduzierbaren Ergebnisse.

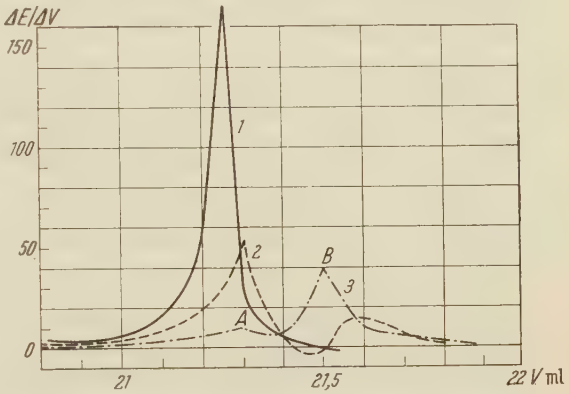

Abb. 2. Änderungen des Potentials bei der Titration der Chloridionen mit Quecksilber(I)-nitratlösung Kurve *1*: Titration in Abwesenheit von Ammoniumnitrat; Kurve *2*: Titration in Anwesenheit von Ammoniumnitrat; Kurve *3*: Titration in Ammoniumnitratmedium in Anwesenheit des Redoxindicators

Beim Titrieren in heißen Lösungen fallen die Resultate um durchschnittlich 0,25 ml auf 25 ml 0,1 n Lösung niedriger aus als bei der Titration bei Raumtemperatur (Tab. 2, S. 386). Man kann annehmen, daß der Unterschied durch die Vergrößerung der Reaktionsgeschwindigkeit veranlaßt wird. Einen großen Einfluß wird dabei ohne Zweifel die Zunahme der Quecksilber(I)-ionenaktivität haben, wie auch die Steigerung des Redoxpotentials des $Hg_2^{2+}/2\,Hg$-Systems. Die Titrationsergebnisse in den heißen Lösungen stimmen gut mit den Ergebnissen überein, welche mit anderen Methoden erhalten werden. Wie aus den Angaben der Tab. 2 folgt, sind die Resultate in heißen und kalten Lösungen gleich gut reproduzierbar. Die Streuungen betragen bei 25 ml 0,1 n Lösung $\pm$ 0,2%.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur Fällungstitration von Chlorid und Bromid mit Quecksilber(I)-nitratlösung gegen VB als Redoxindicator beschrieben. Mit der angegebenen Methodik können auch Quecksilber(I)-ionen bestimmt werden.

Die Titrationsergebnisse sind reproduzierbar und stimmen mit den Ergebnissen anderer Titrationsverfahren gut überein.

Literatur

[1] Burstein, R.: Z. anorg. allg. Chem. **168**, 325 (1927); vgl. diese Z. **75**, 426 (1928). — [2] Erdey, L. u. E. Bodor: diese Z. **137**, 410 (1952/53). — [3] Erdey, L., E. Zalay u. E. Bodor: Acta chim. Acad. Sci. hung. **12**, 251 (1956); vgl. diese Z. **163**, 367 (1958). — [4] Gregorowicz, Z., u. F. Buhl: diese Z. **173**, 115 (1960). — [5] Kolthoff, I.M., u. W.D. Larson: J. Amer. chem. Soc. **56**, 1881 (1934); vgl. diese Z. **103**, 207 (1935). — [6] Pilnik, R. S.: Zavodskaja Laborat. **13**, 687 (1947). — [7] Struszyński, M.: Analiza Ilościowa i Techniczna, V. 1, Warszawa 1954. — [8] Szczigoł, M.: Ž. prikl. Chim. **9**, 947 (1936). — [9] Wehber, P.: diese Z. **149**, 244 (1956). — [10] Wietrow, A. S.: Zavodskaja Laborat. **16**, 362 (1950). — [11] v. Zombory, L.: Z. anorg. allg. Chem. **184**, 237 (1929); vgl. **82**, 466 (1930). — [12] v. Zombory, L., u. L. Pollak: Z. anorg. allg. Chem. **215**, 255 (1933); vgl. diese Z. **99**, 434 (1934).

Dr. Ing. Z. Gregorowicz, Gliwice, Piramowicza 8 (Polen)
Dipl. Chem. J. Stoch, Katowice, Szkolna 9 (Polen)

Aus der I. Medizinischen Klinik der Universität München
(Direktor: Prof. Dr. H. Schwiegk)

Die kombinierte Verwendung von Ionenaustauschern zur Vorbehandlung des Serums bei der Aluminiumbestimmung mit Eriochromcyanin-R

Von
M. Seibold

(Eingegangen am 15. September 1959)

Zur Bestimmung kleinster Aluminiummengen erwies sich in eigenen langjährigen Erfahrungen die Methode mit Eriochromcyanin-R (= ER) als sehr geeignet. Dieses vielfach verwendete Verfahren[1–3,10,11,13,16] beruht im Prinzip auf der Bildung eines rotvioletten Farblackes zwischen Al und ER in neutraler und saurer Lösung mit einem Absorptionsmaximum bei 5340 Å. Die Anwendung dieser Methodik zur Al-Bestimmung im menschlichen Serum weist aber insofern Schwierigkeiten auf, als im Serum Elemente vorkommen, die den Al-Nachweis stören oder unmöglich machen. Diese Beimengungen liegen im veraschten, in Salzsäure aufgenommenen Serum durchweg in erheblich stärkerer Konzentration vor als das Al selbst, dessen Gehalt im Serum zwischen 1—3 μg/10 ml schwankt.

Die folgenden Ausführungen beschäftigen sich mit der genaueren Analyse des Einflusses der Störionen und mit einem neuen Verfahren zu deren Abtrennung.

Einfluß von Kationen und Anionen auf die ER-Al-Farblackentwicklung

Einfluß von Kationen und Kationengemischen

Im menschlichen Serum ist mit folgenden Kationen zu rechnen: Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cu^{2+}, Mn^{2+} und Zn^{2+}. Die außer diesen noch vorkommenden Spuren weiterer Kationen sind gegenüber Al in so minimaler Menge vorhanden, daß sie vernachlässigt werden können.

Tabelle 1

Störionenzusatz in 10 ml Wasser		gemessene Al-Menge bei Zusatz von		Störionenzusatz in 10 ml Wasser		gemessene Al-Menge bei Zusatz von	
		2,28 µg	3,42 µg			2,28 µg	3,42 µg
Na	78,68 mg	2,30	3,30	Fe^{3+}	23,02 µg	2,52	3,84
K	5,24 mg	2,26	3,32	Cu^{1+}	25,44 µg	2,34	3,44
Ca	1,83 mg	2,28	3,56	Cu^{2+}	25,45 µg	1,86	3,30
Mg	0,24 mg	2,28	3,32	Zn^{2+}	95,94 µg	2,22	3,26
Fe^{2+}	28,48 µg	2,36	3,42	Mn^{2+}	6,50 µg	1,90	2,92

Nach unseren Untersuchungen war in einer Menge von 10 ml Serum mit 1—3 µg Al zu rechnen, weshalb wir zu 10 ml Wasser einmal 2,28 µg und einmal 3,42 µg Al und solche Mengen von Störionen zugaben, die die physiologischen Werte weit überstiegen. Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Man erkennt, daß Fe^{3+} durch seinen störenden Einfluß auf die Lackbildung den Al-Wert im Sinne der Erhöhung verfälscht, während Cu^{2+} und Mn^{2+} ihn erniedrigen. Der Störeinfluß ist bei höheren Al-Werten wie vorauszusehen wesentlich geringer als bei kleinen Werten. Die übrigen Ionen haben offensichtlich keinen nennenswerten Einfluß.

Tabelle 2

Zugegebenes Ionengemisch in 10 ml Wasser		gemessene Al-Menge bei Zugabe von Al in Mikrogramm	
		1,14	2,28
Fe^{2+}	28,48 µg	2,90	3,46
Cu^{2+}	25,45 µg		
Mn^{2+}	6,50 µg		
Fe^{2+}	28,48 µg	3,14	3,96
Cu^{1+}	25,44 µg		
Fe^{2+}	28,48 µg	4,62	> 5
Cu^{1+}	25,44 µg		
Cu^{2+}	95,94 µg		
Na	78,68 mg	1,08	2,40
K	5,244 mg		
Ca	1,83 mg		
Mg	0,2392 mg		

Um den Einfluß von Kationengemischen auf die Lackbildung zu prüfen haben wir eine Reihe von Versuchen ausgeführt, deren Ergebnisse in Tab. 2 enthalten sind. Die angewandten Al-Mengen waren kleiner als bei den vorangegangenen Versuchen. Man erkennt, daß die Gemische von Fe^{2+} und Cu^{2+} und von Fe^{2+}, Cu^{2+} und Mn^{2+} erhebliche Farblackstörungen verursachen, obwohl die Einzelkomponenten für sich allein ohne Einfluß auf die Lackbildung sind. Sehr wichtig für unsere Methodik erscheint aber auch die Tatsache, daß die Alkalimetalle Na und K und die Erdalkalimetalle Mg und Ca auch im Gemisch die Lackbildung nicht stören.

Einfluß der Anionen

Hier war nur eine Störung der Lackbildung durch Phosphat zu erwarten, da die übrigen Anionen auch in großem Überschuß bis zur hundertfachen Menge des Aluminiums nach früheren Untersuchungen keinen Einfluß haben[3]. In unseren Versuchen war bei Zugabe von 40 mg Kaliumdihydrogenphosphat (= 27,9 mg PO_4) zu einer Menge von 2,28 μg Al in 10 ml Wasser bei mehrmaliger Reproduktion kein Al mehr nachzuweisen, d.h. der gemessene Al-Wert des Farblackes war kleiner als der Leerwert. Daraus geht hervor, daß bei Anwesenheit von Phosphatmengen, wie sie im Serum vorkommen, eine ER-Al-Lackbildung überhaupt nicht eintritt.

Eliminierung der Störionen

Neben den verschiedenen Abtrennungsverfahren von störenden Beimengungen bei der Al-Bestimmung (Übersicht in [4]) wurde für biologisches Ausgangsmaterial die Natriumcarbonatschmelze empfohlen, die sich aber bei den zusammen mit Speidel[15] durchgeführten Versuchen als völlig unzulänglich erwies. Auch die mehrfach beschriebene Abtrennung mit Kupferron[5] konnte bei der Größenordnung der zu erwartenden Al-Mengen nicht befriedigen, wie wir zusammen mit Speidel[15] und Herrmann[6] feststellten, so daß wir einen neuen Weg zur Abtrennung der Störionen mit Ionenaustauschern beschritten*.

Das Verfahren des Ionenaustausches erschien uns für Spurenelementbestimmungen wegen seiner Genauigkeit und Einfachheit in hohem Maße geeignet. Horton u. Thomason[7] benutzten bereits einen Anionenaustauscher bei der Al-Bestimmung in anorganischem Material zur Abtrennung störender Metallionen. Sie arbeiteten in dem für uns ungeeigneten Bereich von 5—50 μg Al im Ausgangsmaterial. Wir mußten dagegen der besonderen Zusammensetzung des Blutserums Rechnung tragen, in dem nicht nur Kationen, sondern auch das Phosphat als Anion störten; der Meßbereich mußte um eine Zehnerpotenz herabgesetzt werden, um Mengen von 0,5—5 μg Al mit möglichst großer Genauigkeit bestimmen zu können.

Nach den Befunden von Kraus u. Moore[9,12] lassen sich Übergangsmetalle in Form ihrer Chlorokomplexe an Anionenaustauschern trennen. Nach Jentzsch u. Pawlik[8] bilden Al, Ca, Mg und Alkalimetalle derartige Komplexe nicht, so daß die quantitative Abtrennung des Aluminiums von Fe, Cu, Mn und Zn ohne Schwierigkeiten möglich ist.

Die Störung durch Phosphat läßt sich damit nicht beeinflussen, da Phosphat als Anion wegen der hohen Säurekonzentration der Lösung vom Anionenaustauscher nicht gebunden wird. Es läßt sich aber durch einen vorgeschalteten Kationenaustauscher in H-Form in üblicher Weise trennen.

* Wir sind Herrn Professor Dr. Robert Klement, Institut für anorganische Chemie der Universität München, für seine Ratschläge bei der Ausarbeitung unseres Verfahrens mit Ionenaustauschern zu Dank verpflichtet.

Praktische Durchführung

Das Untersuchungsmaterial, z.B. verascht es Serum, wurde in den betriebsfertigen Kationenaustauscher gebracht, dessen Durchlauf (Phosphat und andere Anionen) verworfen wurde. Mit konz. Salzsäure wurden daraufhin die an den Kationenaustauscher gebundenen Kationen wieder eluiert und dieses Eluat direkt in den unterhalb des Kationenaustauscherauslaufes angebrachten Anionenaustauscher geleitet. Jetzt erfolgte der Anionenaustausch, indem die anionischen Chlorokomplexe (mit Fe, Cu, Mn, Zn) an das Austauscherharz gebunden wurden, die nicht Chlorokomplexe bildenden anderen Kationen (Al, Ca, Mg, Na, K) aber durchliefen und in Quarzschalen zur Weiterverarbeitung aufgefangen wurden.

Als Kationenaustauscher wählten wir Dowex 50 X 8, weil hier die Quellbarkeit relativ niedrig ist und die Tropfgeschwindigkeit beim Durchlauf von Wasser und Salzsäure geringere Unterschiede aufweist. Die bei dieser Vernetzung schon erhebliche Volumenkapazität garantierte, daß die zu erwartende Kationenmenge sicher gebunden wurde. Mit entsprechender Korngröße ließ sich eine annähernd gleiche Tropfgeschwindigkeit erzielen wie bei dem Anionenaustauscher. Als Anionenaustauscher benützten wir Dowex 1 X 10, dessen Bindungsvermögen für die Ionen des Serums völlig ausreichend war.

Tabelle 3

Zugesetzte Menge Al in Mikrogramm in 10 ml Wasser	Im Durchlauf gefundene Menge Al in Mikrogramm	
1,14	1,14	1,14
2,28	Mittelwert von 48 Einzelbestimmungen: 2,24	
3,42	3,42	3,44

Die von Horton u. Thomason angegebenen Glaspipetten erschienen uns nach längeren Versuchen als ungeeignet, weshalb wir Austauschersäulen mit einem Fassungsvermögen von 5 ml in einer Form anfertigen ließen, die das Eindringen von Luft verhinderte.

Nachweis der Zuverlässigkeit der Austauschermethode zur Al-Bestimmung. Aus den in Tab.3 wiedergegebenen Versuchen geht hervor, daß Aluminium in der uns interessierenden Größenordnung beide Austauscher quantitativ durchläuft.

Eliminierung von einzelnen Kationen und Kationengemischen. Wir prüften die Wirksamkeit der hintereinander geschalteten Austauscher, indem wir in 10 ml Wasser den verschiedenen im Serum zu erwartenden Kationen und Kationengemischen jeweils 2,28 bzw. 3,42 μg Al zufügten, und diese Mischung nach dem Durchlaufen durch beide Austauscher auf ihren Al-Gehalt untersuchten (Tab.4 und 5). Da die zugefügten Al-Mengen wiedergefunden wurden, war erwiesen, daß die störenden Kationen Fe^{3+}, Cu^{2+} und Mn^{2+} und auch die Kationengemische eliminiert waren und deshalb die Lackbildung nicht mehr beeinflussen konnten.

Beseitigung der durch Phosphat hervorgerufenen Störung. Die Versuche in Tab. 6 zeigen, daß es möglich ist, durch Anionenaustausch das besonders störende Phosphat restlos zu entfernen, also richtige Al-Werte zu erhalten.

Beseitigung der störenden Ionen im menschlichen Serum. Zu 10 ml Serum, dessen Al-Gehalt vorher ermittelt worden war, wurden Gemische von Störionen einschließlich Phosphat gegeben. Nach dem Durchlaufen

Tabelle 4

In 10 ml Wasser zugesetzte Kationen in Mikrogramm		Nachgewiesene Al-Menge im Durchlauf bei Zusatz von Al in Migrogramm	
		2,28	3,42
Fe^{2+}	28,48	2,26; 2,26	3,36; 3,44
Fe^{3+}	23,02	2,20; 2,32	3,44; 3,40
Cu^{1+}	25,44	2,38	3,44
Cu^{2+}	25,45	2,36	3,50
Zn^{2+}	95,94	2,34	3,46
Mn^{2+}	6,50	2,32; 2,24	3,38; 3,42
Mittelwert		2,29	3,42

Tabelle 5

Zugegebenes Ionengemisch in Mikrogramm in 10 ml Wasser		Nachgewiesene Al-Menge im Durchlauf bei Zusatz von Al in Mikrogramm			
		1,14		2,28	
Fe^{2+}	28,48				
Cu^{2+}	25,45	1,21	1,26	2,30	2,32
Mn^{2+}	6,50				
Fe^{2+}	28,48				
Cu^{1+}	25,44	1,20	1,20	2,10	2,40
Fe^{2+}	28,48				
Cu^{1+}	25,44	1,14	1,12	2,16	2,38
Zn^{2+}	95,94				

des entsprechend vorbereiteten Serums durch die Austauscherkombination wurde dann nochmals der Al-Gehalt bestimmt. Die Ergebnisse in Tabelle 7 beweisen die Zuverlässigkeit der Ionenaustauscher bei der Abtrennung der Störionen auch im Serum.

Tabelle 6

Zusatz von Phosphat in Milligramm	Nachgewiesene Al-Menge im Durchlauf bei Zusatz von Al in Mikrogramm			
	2,28		3,42	
27,916	2,28	2,32	3,38	3,42

Wiederauffinden zugesetzter kleinster Al-Mengen im Serum. Die Richtigkeit der Methode konnte bewiesen werden durch Wiederauffinden kleinster Al-Mengen, die dem Serum zugesetzt wurden, nachdem vorher sein Al-Gehalt bestimmt war. Den Ergebnissen der Tab. 8 bei 38 Einzelbestimmungen läßt sich entnehmen, daß die Bestimmung von Al im Serum mit der beschriebenen Methode möglich ist und sich in dem geforderten Bereich zuverlässig durchführen läßt.

Genauigkeit der Methode. Bestimmungen der Standardabweichungen als Anhalt für die Reproduzierbarkeit des Verfahrens sind an anderer Stelle[14] beschrieben. Aus den dort mitgeteilten Standardabweichungen: $\sigma_1 = 1{,}3\%$ bei Mittelwert 1,08 μg Al, $\sigma_2 = 5{,}2\%$ bei Mittelwert 2,14 μg Al, $\sigma_3 = 1{,}5\%$ bei Mittelwert 2,00 μg Al, ergibt sich eine relative Genauigkeit zwischen *1,3 und 5,2%* bei Al-Werten von 1—2 μg.

Arbeitsvorschrift

Voraussetzung für den ganzen Arbeitsgang ist spurenfreies Arbeiten. 5 ml Dowex 50 werden nach gründlicher Vorreinigung mit Wasser und 10 n Salzsäure in Austauscherröhrchen gefüllt, 4mal mit je 25 ml 10 n Salzsäure und anschließend 3mal mit je 25 ml Wasser gewaschen. 5 ml Dowex I, ebenso vorgereinigt, werden in Austauscherröhrchen mit 4mal je 25 ml 0,2 n Salzsäure und anschließend mit 3mal je 25 ml 10 n Salzsäure vorbereitet. Das getrocknete Serum wird im Muffelofen bei 550° C verascht, der Rückstand in 10 ml 10 n Salzsäure aufgenommen, getrocknet und unter gleichen Bedingungen nochmals verascht. Der Rückstand wird in angesäuertem Wasser (5 ml Wasser + 2 Tropfen 10 n Salzsäure) aufgenommen. Die Lösung wird ebenso wie die durch 5maliges Nachspülen mit je 5 ml Wasser erhaltene Spülflüssigkeit in den Kationenaustauscher gebracht. Die Durchlaufgeschwindigkeit soll zwischen 5 und 10 Tropfen/min betragen. Der Durchlauf wird verworfen. Dann werden die Anionenaustauscher unterhalb der Kationenaustauscher angebracht, die mit 6mal je 5 ml 10 n Salzsäure beschickt werden. Das Eluat tropft mit 5—10 Tropfen/min in die Anionenaustauscher, deren Durchlauf in Quarzschalen aufzufangen ist.

Tabelle 7

10 ml Serum mit Zusatz von (µg)	Nachgewiesene Al-Menge in Mikrogramm bei			
	Serum A		Serum B	
Ohne Zusatz	2,71	2,61	1,47	1,71
			1,41	1,45
			1,40	
Fe^{2+} 28,48				
Cu^{2+} 25,45	2,67	2,71	1,47	1,39
Mn^{2+} 6,50				
Fe^{2+} 28,48				
Cu^{2+} 25,45			1,37	1,46
Mn^{2+} 6,50			1,39	1,36
PO_4 27,916 mg				
Fe^{2+} 28,48				
Cu^{1+} 25,44	2,61	2,45	1,43	1,45
Fe^{2+} 28,48				
Cu^{1+} 25,44			1,49	1,36
PO_4 27,916 mg			1,37	1,40
Fe^{2+} 28,48				
Cu^{1+} 25,44	2,61	2,61	1,41	1,45
Zn^{2+} 95,94				
Fe^{2+} 28,48				
Cu^{1+} 25,44			1,55	1,38
Zn^{2+} 95,94			1,51	1,18
PO_4 27,916 mg				

Tabelle 8

Al-Ausgangswert im Serum in Mikrogramm (Mittelwert aus 2 Bestimmungen)	Zusatz von Al in Mikrogramm	Wiedergefunden (Al in Mikrogramm)		Al-Ausgangswert im Serum in Mikrogramm (Mittelwert aus 2 Bestimmungen)	Zusatz von Al in Mikrogramm	Wiedergefunden (Al in Mikrogramm)	
2,09	0,57	0,50		1,24	1,14	1,38	1,52
2,09	1,14	1,09		1,24	1,71	1,88	2,28
1,96	0,57	0,63		1,96	0,57	0,47	
1,96	1,14	1,24		1,96	1,14	0,89	1,05
1,08	0,57	0,59	0,57	1,96	1,71	1,75	1,91
1,08	1,14	1,03	1,19	0,42	0,57	0,58	
1,08	1,71	1,81	1,77	0,42	1,14	1,04	1,10
1,16	0,57	0,62	0,72	0,42	1,71	1,86	1,90
1,16	1,14	1,38	1,34	1,91	0,57	0,47	0,53
1,16	1,71	1,94	1,82	1,91	1,14	0,87	1,09
1,24	0,57	0,72	0,64	1,91	1,71	1,55	1,71

Danach sind die Austauscher wieder wie oben vorzubereiten. Ein Aussetzen des Austauscherbetriebes für länger als 36 Std ist zu vermeiden bzw. erfordert im Interesse der Genauigkeit eine Vorbereitung von doppeltem Ausmaß.

Der Durchlauf wird in Quarzschalen eingedampft, unter 2maligem Nachspülen in 5 ml 0,2 n Salzsäure aufgenommen und mit 1,5 ml 0,1%iger, mindestens 3 Wochen gealterter und im Dunkeln aufbewahrter Eriochromcyanin R-Lösung versetzt. Nach Titration mit 2 n NaOH-Lösung über einen gelblichen, schmutzigen zu einem eindeutig violetten Farbton wird 0,2 n Essigsäure tropfenweise bis zur Erreichung eines gelborangen Farbtones zugesetzt. Unter weiterem Zusatz von 15 ml Pufferlösung (14,2 g Natriumacetat + 1,74 g Essigsäure auf 1000 ml Wasser) wird auf 25 ml mit Wasser aufgefüllt und das Gemisch bei konstanter Temperatur im Dunkeln aufbewahrt.

Der jetzt gebildete Farblack wird nach 20 Std im Filterphotometer (Elko III mit Filter S 53 E) bei 2 bzw. 5 cm Schichtdicke gegen einen Vergleichswert gemessen, der den Untersuchungsgang von der ER-Lackbildung an mitgemacht hat.

Der Zeitaufwand des relativ leicht durchzuführenden Abtrennungsverfahrens beträgt für die Vorbereitung der Austauscher 6—7 Std, für die Abtrennung selbst 3 Std. Die Austauscher ließen nach jeweils 4monatigem täglichen Gebrauch trotz Einwirkung großer Mengen von 10 n Salzsäure keine Wirkungsminderung erkennen, wie sie Horton u. Thomason[7] beobachteten, die dies auf eine Anreicherung der Austauscher mit Zink und Molybdän zurückführten.

Zusammenfassung

Es wird ein Abtrennungsverfahren mit Ionenaustauschern beschrieben, das es ermöglicht, die im veraschten menschlichen Serum befindlichen Ionen, die den Al-Nachweis mit Eriochromcyanin-R stören, zu eliminieren. Das Wesentliche dieses Verfahrens besteht in der Verwendung eines geeigneten Kationenaustauschers und eines dahinter geschalteten Anionenaustauschers, durch welche das vorbereitete Ausgangsmaterial geleitet wird. Im Durchlauf kann Al ohne Schwierigkeiten quantitativ in der geforderten Größenordnung von 0,5—5,0 μg bestimmt werden.

Mein Dank gilt Herrn Dr. E. Schmid und Fräulein Ch. Wirth für die unermüdliche Hilfe bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten.

Literatur

[1] Alten, F., H. Weiland u. E. Knippenberg: diese Z. **96**, 91 (1934). — [2] Eegriwe, E.: diese Z. **76**, 438 (1929). — [3] Eegriwe, E.: diese Z. **108**, 268 (1937). — [4] Fischer, H., A. v. Unruh u. F. Kurz: Handb. anal. Chem., 3. Gr., III 7, 82ff. Berlin: Springer (1942). — [5] Hadorn, H.: Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. (Bern) **38**, 314 (1947). — [6] Herrmann, G.: Diss. Univ. München, 1956. — [7] Horton, A. D., and P. F. Thomason: Analyt. Chemistry **28**, 1326 (1956); vgl. diese Z. **156**, 139 (1957). — [8] Jentzsch, D., u. I. Pawlik: diese Z. **146**, 88 (1955). — [9] Kraus, K. A., u. G. E. Moore: J. Amer. chem. Soc. **75**, 1460 (1953); vgl. diese Z. **145**, 34 (1955). — [10] Millner, Th.: diese Z. **113**, 83 (1938). — [11] Millner, Th., u. F. Kúnos: diese Z. **113**, 102 (1938). — [12] Moore, G. E., u. K. A. Kraus: J. Amer. chem. Soc. **74**, 843 (1952).; vgl. diese Z. **147**, 145 (1955). — [13] Richter, F.: diese Z. **126**, 426 (1943). — [14] Seibold, M.: Klin. Wschr. **38** (1960), im Druck. — [15] Speidel, H. E.: Diss. Univ. München (1955). — [16] Thaler, H., u. F. H. Mühlberger: diese Z. **144**, 241 (1955).

Dr. Martin Seibold, I. Med. Univ. Klinik, München 15, Ziemssenstraße 1

Chemical Laboratories, The Universities of Allahabad and Gorakhpur, India

Mechanism of Oxidation by Cerate-Chromate Reagent

By
N. N. Sharma and R. C. Mehrotra

(Received September 23, 1959)

In a number of recent publications from these laboratories[2–5] it has been shown that ceric salts, in the presence of chromium ions and sulphuric acid, behave as more powerful oxidising agents and are able to oxidise a large number of organic compounds completely to carbon dioxide and water. In view of the analytical usefulness of the reagent, it was considered of interest to investigate the mechanism by which it reacted and for this purpose, the kinetics of the reaction between formic acid and ceric sulphate has been studied in the presence of chromium ions and sulphuric acid.

It has been shown that the reaction is of the first order with respect to formic acid and the unimolecular constant is directly proportional to the concentration of chromium ions. It has also been found that the rate constant is independent of the valency state of the chromium salt initially present provided their molar concentration remained unaltered. Further, it has been found that the rate-constant is proportional to the square of sulphuric acid concentration. All the above observations can be explained on the basis of the following simple mechanism:

$$Cr^{3+} + 3\,Ce^{4+} \xrightarrow{\text{fast}} Cr^{6+} + 3\,Ce^{3+}$$

$$O{=}Cr(OH){-}\bar{O} \;(\|\,O) + HCOOH + 2\,H^+ \xrightarrow[\text{(rate determining)}]{\text{Slow}} HO{-}Cr(OH){-}O\ldots H{-}C{-}OOH \;(|\,OH) \longrightarrow Cr(OH)_4 + CO_2 + H^+$$

The rate of reaction can, therefore, be represented by:

$$\frac{d[HCOOH]}{dt} = K\,[HCOOH]\,[HCrO_4^-]\,[H^+]^2$$
$$= K_1\,[HCOOH]$$
$$(\text{where } K_1 = K\,[HCrO_4^-]\,[H^+]^2).$$

Thus the new reagent embodies the oxidising action of both ceric as well as chromate ions and hence, is a much more powerful oxidant particulary for organic molecules in which cases the oxidising power of an

oxidant does not appear to be governed simply by redox potentials. It has been shown[1] that the following compounds, which are incompletely oxidised by ceric sulphate are completely oxidised to carbon dioxide and water: (i) formic, glycolic, malic, malonic, citric, tartaric, maleic, fumaric, benzoic, salicylic and phthalic acids; (ii) methanol, glycol and glycerol; (iii) carbohydrates; (iv) phenolic compounds.

The new reagent embodies the main advantage of ceric sulphate solution, i.e., stability at higher temperatures. Hence, a number of analytical procedures have been described for the estimation of the above organic compounds, either alone or when present together in a mixture.

Experimental

Materials. Ceric sulphate solution was prepared as already described. Formic acid and chrome alum were of B.D.H. Analar quality and sulphuric acid used was a Merck (puris grade) product.

Procedure. The reaction, in every case, was studied in a Jena glass bottle covered in black cloth to eliminate the possibility of any photochemical irregularity. A calculated volume of ceric sulphate was taken in a 100 ml volumetric flask and chrome-alum solution was added to it followed by concentrated sulphuric acid. The flask was then cooled to room temperature and the volume of the solution made upto 100 ml with distilled water. It was then transferred to the reaction bottle kept in the thermostat. In another flask, the formic acid solution was also kept in the thermostat to attain the temperature of the bath. 20 ml of formic acid solution were then introduced in the reaction bottle and after proper stirring, 10 ml of the reaction mixture were pipetted out and added to ice-cold water and titrated as usual. After different intervals of time, 10 ml of the reaction mixture were taken out and the remaining excess of ceric sulphate in it was estimated.

In the following tables are given the results obtained. In all these cases 20.0 ml of formic acid and 32.5 ml of 0.1127 N ceric sulphate solutions have been employed. These volumes have been chosen so that the concentration of the two reactants is exactly equivalent. The concentration of chromium ions in both the chrome alum as well as potassium dichromate solution employed was 0.1 M.

A perusal of the data given in the Tables 1 and 2 shows that on increasing the concentration of chromium ions to double, the reaction rate becomes almost double. This leads to the conclusion that the chromium ions are actively controlling the reaction and are taking part in it. Willard and Young[6] have shown that Cr^{3+} can easily be oxidised to Cr^{6+} with ceric sulphate. So it can be concluded that Cr^{3+} is first oxidised to Cr^{6+} which in its turn oxidises the organic compound. If instead of the reduced form of chromium, the oxidised form of chromium is added (chromium ions concentration remaining same in both cases), the rate of the reaction is not affected as is shown in the Table 1.

It has been seen that the sulphuric acid concentration in the reaction mixture affects the reaction velocity to a very great extent. The more the sulphuric acid the higher is the reaction rate. This fact has very

clearly been shown[3] while experimenting with the Schuchardt sample which contains a small percentage of chromium. While studying the effect of sulphuric acid kinetically the same procedure was followed as outlined already. In the Tables 3 (G) and 1 (B) are given the results

Table 1

H_2SO_4 = 20 ml Temp. 70°C

Time	A		B		C		D	
	10 ml $Cr_2(SO_4)_3$ soln		20 ml $Cr_2(SO_4)_3$ soln		10 ml $K_2Cr_2O_7$ soln		20 ml $Kr_2Cr_2O_7$ soln	
min	% Oxdn.	K(Unimol.) X 2.3	% Oxdn.	K(Unimol.) X 2.3	% Oxdn.	K(Unimol.) X 2.3	% Oxdn.	K(Unimol.) X 2.3
15	3.30	0.00097	7.84	0.00203	4.00	0.00115	7.01	0.00210
30	6.49	0.00097	13.78	0.00212	7.01	0.00105	12.80	0.00198
45	10.38	0.00106	18.90	0.00202	10.06	0.00102	17.70	0.00190
60	14.00	0.00109	23.78	0.00196	13.41	0.00104	22.56	0.00185
80	18.38	0.00110	29.73	0.00192	17.70	0.00105	28.66	0.00183
100	22.43	0.00110	34.05	0,00181	21.95	0.00101	33.54	0.00175
120	25.70	0.00107	39.19	0.00180	24.40	0.00101	38.41	0.00174
150	30.00	0.00103	44.86	0.00172	28.66	0.00098	45.12	0.00174
180	34.00	0.00100	50.54	0.00170	32.93	0.00096	51.22	0.00173
Average		0.00104		0.00190		0.00103		0.00185

Table 2

H_2SO_4 = 20 ml Temp. 80°C

Time	E		F	
	10 ml $Cr_2(SO)_3$ soln		20 ml $Cr_3(SO_4)_3$ soln	
min	% Oxdn.	K(Unimol.) X 2.3	% Oxdn.	K(Unimol.) X 2.3
10	3.68	0.00163	7.59	0.00332
20	7.39	0.00164	13.45	0.00314
35	12.50	0.00166	22.07	0.00310
50	17.09	0.00163	29.31	0.00301
65	21.53	0.00161	35.52	0.00293
80	26.74	0.00158	41.03	0.00288
100	29.86	0.00154	48.28	0.00278
120	34.38	0.00152	53.10	0.00274
150	39,57	0,00148	60.00	0.00266
Average		0.00159		0.00295

when different amounts of sulphuric acid are added in the reaction mixture. The results show that the value of K increases with the increase in sulphuric acid concentration.

In the Table 3 (I) are given the values of K when the ceric sulphate used was prepared by dissolving directly the ceric ammonium nitrate in dilute sulphuric acid of calculated strength. A comparison of data in

Table 3 (H) and 3 (I) shows that the presence of nitrate ion does not affect the reaction rate.

When instead of sulphuric acid, 26 g sodium sulphate (sulphate equivalent to 10 ml of sulphuric acid) is added no reaction occurs and

Table 3

$H_2SO_4 = 10$ ml $\qquad$ $Cr_2(SO_4)_3 = 20$ ml

Time	G		H		I	
	Temp. 70°C		Temp. 80°C		Temp. 80°C	
min	% Oxdn.	K(Unimol.) X 2.3	% Oxdn.	K(Unimol.) X 2.3	% Oxdn.	K(Unimol.) X 2.3
15	1.82	0.000520	2.75	0.000810	2.79	0.000820
30	3.33	0.000490	5.48	0.000816	5.26	0.000783
45	4.82	0.000480	7.95	0.000800	7.74	0.000777
60	6.66	0.000493	10.40	0.000795	10.22	0.000780
80	8.48	0.000481	13.46	0.000785	13.30	0.000775
100	10.30	0.000472	16.21	0.000768	16.10	0.000762
120	12.42	0.000480	18.96	0.000761	18.88	0.000752
150	15.21	0.000477	22.32	0.000733	22.60	0.000742
180	17.58	0.000467	26.00	0.000730	26.32	0.000736
Average		0.000485		0.000777		0.000771

it will be seen that sulphate ions are not responsible for the catalytic activity of the reaction. It is actually the hydrogen ions which are taking part in the chemical reaction.

Table 4

H_2SO_4 ml	K 70°C	K 80°C	Temperature Coefficient
H_2SO_4 ml			
10	0.000485	0.000777	1.601
20	0.00190	0.00259	1.552
$Cr_2(SO_4)_3$ ml			
10	0.00104	0.00159	1.529
20	0.00190	0.00259	1.552

The results showing the variation of temperature have been summarised in the Table 4 and the temperature coefficients have been calculated.

Summary

1. The kinetics of the reaction between formic acid and ceric sulphate has been studied in the presence of chromium ions and sulphuric acid and a suitable reaction-mechanism has been proposed.

2. The new reagent embodies the oxidising action of both ceric as well as chromate ions and hence, is a much more powerful oxidant particularly

for organic molecules in which the oxidising power of an oxidant is not governed by redox potential only.

3. The new cerate-chromate reagent has the added advantage of stability at higher temperatures.

References

[1] Sharma, N. N.: D. Phil., Thesis, Allahabad Univ. 1957. — [2] Sharma, N. N.: Z. analyt. Chem. **154**, 340 (1957). — [3] Sharma, N. N.: Z. analyt. Chem. **157**, 110 (1957). — [4] Sharma, N. N., and R. C. Mehrotra: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **13**, 419 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **152**, 379 (1956). — [5] Sharma, N. N., and R. C. Mehrotra: Anal. chim. Acta (Amsterdam), communicated. — [6] Willard, H. H., and Ph. Young: J. Amer. chem. Soc. **51**, 139 (1929); cf. Z. analyt. Chem. **84**, 451 (1931).

Dr. R. C. Mehrotra, Head of the Chemistry Department, University of Gorakhpur, Gorakhpur (India)

Aus dem Institut für angewandte Radioaktivität, Leipzig, der Dtsch. Akad. Wiss. Forschungsgemeinschaft

Der Aufschluß von Radiumsulfat mit Ionenaustauscharzen und die Abtrennung des Radiums D und Poloniums vom Radium

Von
W. Dedek

Mit 12 Textabbildungen

(Eingegangen am 19. Oktober 1959)

Das radioaktive Bleiisotop Pb-210 (Ra D) wird im Gleichgewicht mit seinem Nachfolgeprodukt Ra E vielfach als Standardsubstanz für β-Messungen benötigt[13]. Auch heute noch sind keine Darstellungsmethoden für Ra D durch Kernumwandlung bekannt, so daß man nach wie vor auf die Abtrennung aus alten bleifreien Radiumsalzen angewiesen ist. Sofern diese in löslicher Form vorliegen, ist die Aufarbeitung einfach: man trennt durch mehrfache Konzentrationsfällung mit HCl oder HBr das (Ra + Ba) von Ra D, welches als Halogenkomplex in Lösung bleibt[13]. Liegt das Radium aber als schwerlösliches Sulfat vor — was bei klinischen Präparaten sehr häufig vorkommt — muß zuerst ein Carbonataufschluß im Platintiegel durchgeführt werden. Die beim anschließenden Auswaschen der erkalteten Schmelze mit dest. Wasser in geringem Umfang eintretende Rückreaktion macht sich beim normalen analytischen Arbeiten nicht bemerkbar, da sie sich den gebräuchlichen Analysenmethoden entzieht; jedoch können die unwägbaren Mengen

Ra D (Pb) ganz oder teilweise als Sulfat wieder ausgefällt werden, so daß sie sich zusammen mit geringen Mengen unaufgeschlossenen Radiumsulfats der Weiterverarbeitung entziehen. Eine quantitative Abtrennung des Ra D vom Ra ist also bei diesem bisher gebräuchlichen Verfahren keinesfalls gewährleistet. Hinzu kommt noch, daß bei den hohen Temperaturen der Schmelze durch Diffusion von Ra in den Platintiegel beträchtliche Radiumverluste auftreten und die Umgebung des Arbeitsplatzes durch Radium und seine Zerfallsprodukte (gasförmige Emanation!) verseucht wird, so daß der Experimentierende sich der Gefahr der Inkorporation aktiver Substanz aussetzen muß. Bekanntlich ist auch heute noch das Radium das bei weitem gefährlichste aller radioaktiven Isotope, insbesondere wegen seiner zahlreichen kurz- und langlebigen Nachfolgeprodukte, und man sollte daher unnötig langwierige Manipulationen mit offenen Radiumsalzen weitgehend vermeiden!

Es erschien uns notwendig, ein Verfahren zur Abtrennung des Ra D vom $RaSO_4$ auszuarbeiten, welches den unangenehmen Carbonataufschluß vermeidet. Vebersík u. Horová[11] benutzten die Löslichkeit von $RaSO_4$ in ammoniakalischer ÄDTA-Lösung zur Abtrennung der langlebigen Tochtersubstanz Ra D, Ra E und Po. Wir beabsichtigten, die Verwendung organischer Komplexbildner so weit als möglich auszuschalten, da die trägerfreie Isolierung von Radioisotopen für Standardzwecke aus Lösungen derartig starker Komplexbildner auf einfachem Wege kaum möglich ist. Da $BaSO_4$ auch mit Hilfe von Ionenaustauscharzen in Lösung gebracht werden kann, wie in der Arbeit von Yoshino[14] gezeigt wurde, und uns die Austauschchromatographie wegen ihrer besonderen experimentellen Vorteile sehr aussichtsreich erschien, beschlossen wir, den Aufschluß des $RaSO_4$ und die anschließende Abtrennung des Ra D mit Hilfe von Ionenaustauschharzen durchzuführen.

Methoden und Reagentien

Als Modellsubstanz für $RaSO_4$ ($L = 4{,}25 \cdot 10^{-11}$) diente zunächst $BaSO_4$ ($L = 9{,}70 \cdot 10^{-11}$). Sulfat wurde mit ^{35}S, Barium mit ^{140}Ba markiert. Ra (D + E) und Po wurden bei den entsprechenden Trennversuchen zugesetzt.

Aktivitätsmessungen

Schwefel-35 ist ein β-Strahler von 87 d Halbwertzeit und einer Maximalenergie von 0,168 MeV. Sämtliche Messungen müssen am Glockenzählrohr vorgenommen werden, da die energiearme β-Strahlung auch dünne Glaswände nicht mehr durchdringt. Das Flächengewicht der Meßpräparate (BaS^*O_4) muß unter 2 mg/cm² (unendlich dünne Schicht) oder über 20 mg/cm² (Sättigungsdicke) liegen. Um die Meßmethode auf ihre Richtigkeit zu prüfen, wurde die Löslichkeit von $BaSO_4$ in Wasser bestimmt; es ergab sich $(0{,}25 \pm 0{,}04)$ mg $BaSO_4$/100 ml in Übereinstimmung mit der Literatur.

Barium-140 steht im Gleichgewicht mit seinem Zerfallsprodukt ^{140}La; die Halbwertzeiten betragen 12,8 d und 40 h, beide Zerfallsschemata enthalten mehrere β-Spektren und zahlreiche γ-Linien. Die Abtrennung des ^{140}Ba vom ^{140}La erfolgte

durch Oxalatfällung von La in schwach saurer Lösung unter Zusatz von inaktivem La als Träger und Ba als Rückhalteträger. Das auf diesem Wege abgetrennte ^{140}Ba ist sehr rein, wie durch Messung der Nachbildung von ^{140}La gezeigt werden konnte; das abgetrennte ^{140}La dagegen enthält noch geringe Mengen ^{140}Ba. Die Messungen wurden am Glockenzählrohr durchgeführt (Präparat Ba*SO_4), da bei Flüssigkeitszählrohren eine Adsorption von ^{140}Ba an der Zählrohrwand erfolgt (unter Umständen sogar Ionenaustausch mit den Erdalkaliionen des Glases), so daß keine einwandfreien Messungen möglich sind.

Ra D (^{210}Pb) mit einer Halbwertzeit von 22a und β-Maximalenergien von 0,064 und 0,018 MeV steht im Gleichgewicht mit Ra E (^{210}Bi) mit einer Halbwertzeit von 5,0 d und einer β-Maximalenergie von 1,17 MeV. Die β-Strahlung von Ra D

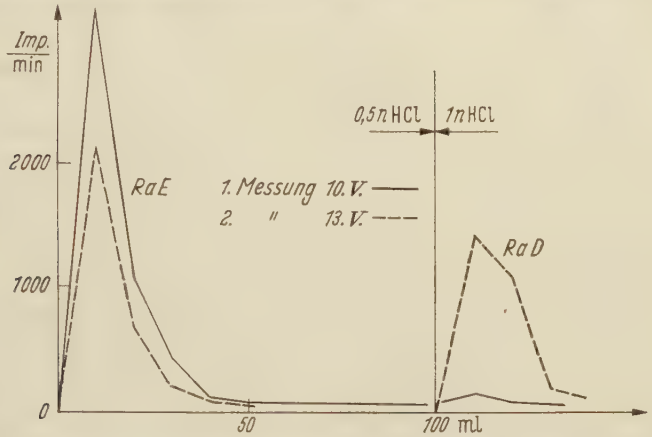

Abb. 1. Trennung *Ra E/Ra D* durch Komplexelution mit Salzsäure (Wofatit KPS 200 [H])

ist so energiearm, daß sie selbst im Glimmerfenster eines Glockenzählrohres quantitativ absorbiert wird. Man muß also die Ra D-Messung durch die Messung von Ra (D + E) ersetzen, wobei es für quantitative Untersuchungen von Vorteil ist, das Ra E zunächst vollständig abzutrennen und dann seine Nachbildung quantitativ zu verfolgen. Es gelang uns, ein einfaches Verfahren zur Trennung von Ra D und Ra E zu finden: man adsorbiert die Probe unter Zusatz von je 1 mg Pb^{2+} und Bi^{3+} als Träger auf einer Säule 250 · 5 mm Wofatit KPS 200, eluiert mit 0,5 n Salzsäure zunächst das Ra E als $(BiCl_4)^-$ und dann mit 1 n Salzsäure das Ra D als $(PbCl_4)^{2-}$. Durch Messung der Aktivität der einzelnen Fraktionen in Zeitabständen von mehreren Tagen (Präparat PbS bzw. Bi_2S_3) erkennt man die Anwesenheit von Ra D oder Ra E (Abb. 1). Sammelt man die einzelnen Fraktionen und verfolgt den Zerfall des abgetrennten Ra E und die Nachbildung von Ra E im abgetrennten Ra D, so findet man eine weitgehende Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Kurven (Abb. 2). Die Trennung verläuft also quantitativ, die Methode kann für quantitative Bestimmungen von Ra D und Ra E eingesetzt werden.

Polonium-210 ist ein α-Strahler mit einer Halbwertzeit von 138,37 d und einer α-Energie von 5,30 MeV. Als Träger für Polonium diente Bi_2S_3; aus stärker chlorionenhaltigen Lösungen ist die Mitfällung nicht quantitativ infolge starker Komplexbildung des Po zu $(PoCl_6)^{2-}$. Die Messung der α-Strahlung erfolgte an einem Scintillationszähler mit ZnS-Schirm als Scintillator.

Radium-226 wurde in sehr kleinen Mengen durch direkte α-Zählung am Scintillationszähler bestimmt; die Präparate müssen frei von Ra D und Po sein und die

Messung muß sehr schnell durchgeführt werden infolge Nachbildung kurzlebiger α-strahlender Tochtersubstanzen. Radiummengen über 10^{-2} mg Ra-El. wurden durch Relativmessung der austretenden γ-Strahlung nach Erreichen des Gleichgewichtes (etwa 35 Tage) gegen einen Radiumstandard bestimmt.

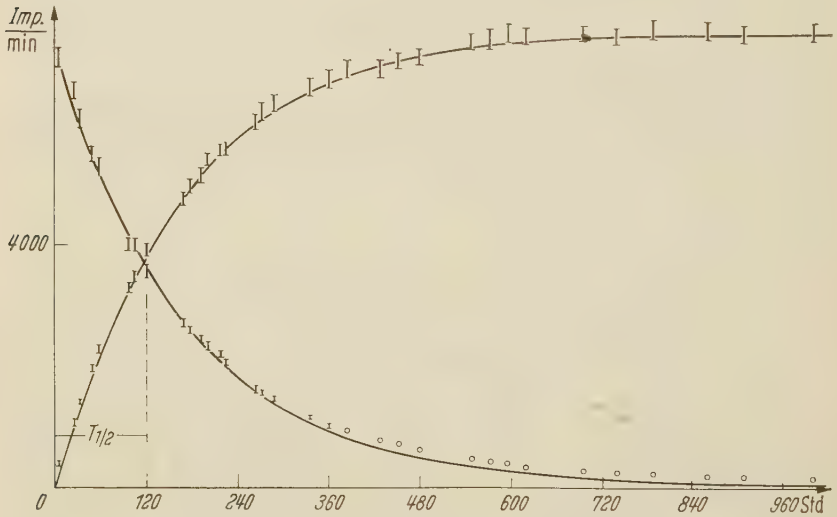

Abb. 2. Zerfallskurven des abgetrennten Ra E und Ra D

Chemische Analysen

Die quantitativen Analysen wurden soweit als möglich durch Aktivitätsmessungen der markierten Elemente durchgeführt. In einzelnen Fällen mußten unabhängig davon auch chemische Analysenmethoden eingesetzt werden.

Barium läßt sich durch Aktivitätsmessung von ^{140}Ba nur ungenau bestimmen, da das Nachfolgeprodukt ^{140}La relativ schnell nachgebildet wird. Daher wurde Barium durch komplexometrische Titration gegen einen Mischindicator aus Eriochromschwarz T und Tropäolin 00 bestimmt; durch Anwendung der Doppeltitration wird die Methode auch für Mikromengen bis minimal 0,1 mg brauchbar[1]. Es ist unbedingt notwendig, sämtliche Operationen nur mit über Ionenaustauschern gereinigtem Wasser durchzuführen, da die im gewöhnlichen dest. Wasser enthaltenen Erdalkalien die Ergebnisse verfälschen würden.

Blei wurde im Anfang nephelometrisch als PbS im Lange-Colorimeter[5] bestimmt, da Ra (D + E) erst später verfügbar war.

Ionenaustauscher

Zur Verfügung standen Ionenaustauscher des VEB Farbenfabrik Wolfen. In Vorversuchen wurden folgende Harze als geeignet befunden:

a) Wofatit SB; stark basischer Anionenaustauscher, Polymerisationsharz

b) Wofatit P; stark saurer Kationenaustauscher, Phenolsulfonsäureharz

c) Wofatit KPS 200; stark saurer Kationenaustauscher, Polymerisationssulfonsäureharz.

Sämtliche Austauscher wurden zunächst durch mehrfaches Auswaschen mit Natronlauge und Salzsäure gereinigt. Wofatit P und KPS 200 standen in p.a. Qualität zur Verfügung.

Der Aufschluß von $BaSO_4$ mit Ionenaustauschern

Nach Vorversuchen, die mit Literaturangaben[2a] übereinstimmen, stellt sich das Gleichgewicht zwischen festem $BaSO_4$ als Bodenkörper und seiner wäßrigen Lösung bei Zimmertemperatur in etwa 10—20 min ein. Andererseits wird das SO_4^{2-}-Ion an stark basischen Anionenaustauschern bei Zimmertemperatur ebenfalls in 10—20 min eingetauscht, so daß der Aufschluß von $BaSO_4$ mit einem Gemisch aus Kationen- und Anionenaustauscher in relativ kurzer Zeit vor sich gehen sollte. Wir benutzten den Anionenaustauscher Wofatit SB zunächst in der Cl-Form; als Kationenaustauscher wählten wir Wofatit P (H) aus, da Barium sich von diesem später leicht wieder entfernen läßt. Die Probe wird im Becherglas mit dem Austauschergemisch gerührt (Volumenverhältnis Kationen-/Anionenaustauscher 1:1). Abb. 3 zeigt die Eintauschisothermen von BaS^*O_4 (markiert mit ^{35}S); das Beladungsverhältnis mg Ba/ml Harzgemisch ist hierbei 1:1.

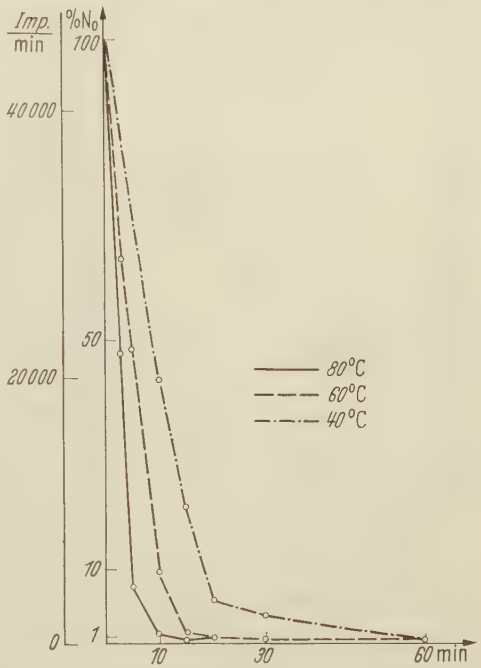

Abb. 3. Eintauschisothermen von $BaSO_4$ (^{35}S) am Mischbettsystem Wofatit SB (Cl)/Wofatit P(H)

Nach Erreichen des Gleichgewichtes ist weniger als 1% der eingesetzten Menge nicht adsorbiert worden, das entspricht einer Sulfatkonzentration von $1{,}1 \cdot 10^{-4}$ mg/ml in der Lösung.

Weiterhin wurde die Kapazität des Mischbettsystems für $BaSO_4$ untersucht; der Aufschluß wird zweckmäßig bei einem Beladungsverhältnis < 3 mg Ba/ml Austauschergemisch durchgeführt. Man rührt 30 min bei 60°C, da bei 80°C der Anionenaustauscher bereits kolloidale Partikel abzuspalten beginnt.

Die Trennung Radium D-Barium

Das Austauschergemisch wird nach dem Aufschluß aus dem Becherglas in eine Säule übergeführt (für 10 mg $BaSO_4$ und 10 ml Austauschergemisch genügt eine Säule $250 \cdot 10$ mm). Dann wird zunächst das SO_4^{2-}-Ion von der Säule entfernt, indem man am Mischbettsystem direkt mit

1 n Natronlauge eluiert; anschließend kann durch Desorption mit 1 n Salzsäure Barium von der Säule eluiert werden. Abb. 4 zeigt die Elutionskurven, welche durch Markierung von $BaSO_4$ mit ^{140}Ba bzw. ^{35}S erhalten wurden. Wie ersichtlich, wird bei der Desorption des Sulfats durch NaOH etwas Ba mit eluiert. Wir führen diesen Effekt darauf zurück, daß beim Aufschluß des $BaSO_4$ zwar der größte Teil des Bariums am Kationenaustauscher regulär eingetauscht wird, während ein kleiner Ba-Teil an der SO_4-Form des Anionenaustauschers durch rein physikalische Adsorptionskräfte festgehalten wird, so daß bei Desorption des SO_4-Ions auch das an diesem adsorbierte Ba mit im Eluat auftritt*. Man kann diese Schwierigkeit leicht beseitigen, indem man in die Säule vor dem Einbringen des Mischbettsystems zunächst einige Milliliter Wofatit P (H) einfüllt; der Kationenaustauscher hält das mit Natronlauge bereits desorbierte Ba zurück, so daß bei der Elution von SO_4 keine Verluste an Ba auftreten können. Mindestens 98% des SO_4 können auf diese Weise von der Säule entfernt werden.

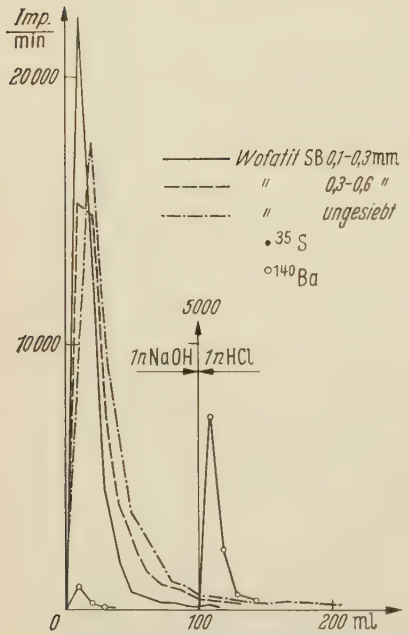

Abb. 4. Trennung SO_4/Ba durch selektive Elution am Mischbettsystem

Zur Abtrennung von Ra D benutzt man die Komplexbildung mit Cl-Ionen zum $(PbCl_4)^{2-}$-Komplex, welche bereits bei der Trennung Ra E—Ra D mit Erfolg angewendet worden ist (siehe unter Aktivitätsmessung). Am Kationenaustauscher Wofatit KPS 200 wird Pb von 1 n Salzsäure als $(PbCl_4)^{2-}$-Komplex eluiert, während Ba, welches mit Cl-Ionen keine Komplexe bildet, auf der Säule zurückbleibt und erst mit starker Salzsäure im H-Austausch eluiert wird:

$$R\text{-}Pb + 4\,HCl \leftrightharpoons 2\,R\text{-}H + [PbCl_4]^{2-} + 2\,H^+$$
$$R\text{-}Ba + 2\,HCl \leftrightharpoons 2\,R\text{-}H + Ba^{2+} + 2\,Cl^-$$

Damit ergibt sich die außerordentlich günstige Möglichkeit, sofort anschließend an die Abtrennung des Sulfats das Ra D vom (Ba + Ra)

* Derartige physikalische Adsorptionskräfte nutzt man in der chromatographischen Technik oft aus, z.B. kann man Ra leicht von kationischen Verunreinigungen (außer Erdalkalien) befreien, indem man die Lösung über eine Säule eines Anionenaustauschers in der SO_4-Form laufen läßt; Ra wird am SO_4 durch zwischenmolekulare Kräfte adsorbiert, während die Verunreinigungen durchlaufen.

zu trennen, indem man eine 2. Säule mit Wofatit KPS 200 (H) als Trennsäule vor die 1. schaltet. Abb. 5 zeigt die Säulen mit den verwendeten Ionenaustauschern, wie diese für sämtliche folgenden Trennversuche eingesetzt worden sind. Man eluiert zunächst das Sulfat wie oben beschrieben mit 1 n Natronlauge und schaltet dann die Trennsäule(II) mit Wofatit KPS 200 vor die erste (I). Eluiert man jetzt mit 1 n Salzsäure, so werden die Kationen Pb^{2+} und Ba^{2+} in Säule I vom Kationenaustauscher Wofatit P verdrängt; während Ba^{2+} auf Säule II wieder

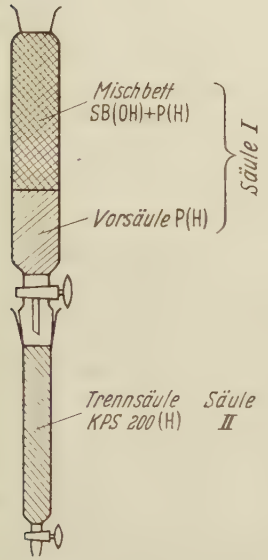

Abb. 5. Säulensystem für die Abtrennung von Radium D

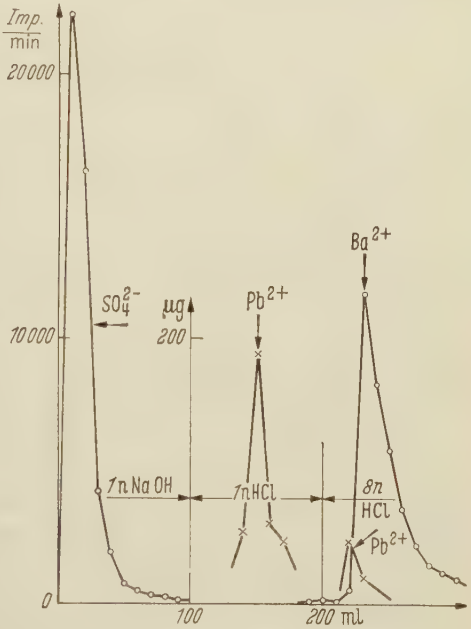

Abb. 6. Trennung SO_4/Pb/Ba durch selektive Elution

adsorbiert wird, bildet Pb den Chlorokomplex $(PbCl_4)^{2-}$. Dieser ist so stabil, daß er auch von dem stark sauren Wofatit KPS 200 nicht zerstört wird, so daß Pb als $(PbCl_4)^{2-}$ ins Eluat gelangt. Zuletzt entfernt man mit starker Salzsäure (6—8 n) das Ba von der Säule. Abb. 6 zeigt die Trennung SO_4—Pb—Ba wobei Pb inaktiv als PbS bestimmt worden ist; offensichtlich ist die Trennung Pb-Ba nicht restlos gelungen. Bei den folgenden Trennversuchen wurde inaktives $BaSO_4$ verwendet, dem vor der Fällung Ra (D + E) sowie je 0,5 mg Pb^{2+} und Bi^{3+} als Träger zugesetzt wurden.

Bei der Wiederholung der oben beschriebenen Abtrennung mit markiertem Pb bestätigte sich die Beobachtung, daß Ra D (und Ra E) teilweise erst zusammen mit dem Ba eluiert werden. Da der Anionenaustauscher

in der Cl-Form benutzt worden ist, hat sich offenbar ein anionischer Chlorokomplex von Pb und Bi gebildet, welcher am Anionenaustauscher erst durch starke Salzsäure wieder verdrängt wird*. Wiederholt man den Versuch, wobei man den $BaSO_4$-Aufschluß in 0,2 n Salzsäure durchführt, so daß die Chlorokomplexe von Pb und Bi bereits präformiert sind, so bestätigt sich die oben ausgesprochene Annahme: Ra D und Ra E verbleiben zum größten Teil beim Barium.

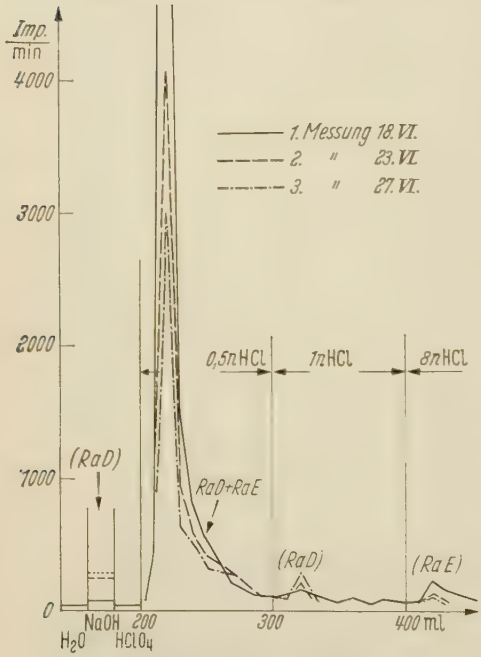

Abb. 7. Abtrennung von Radium D nach vorhergehender Elution mit 1 n Perchlorsäure

Um das Ra D vollständig abzutrennen, muß also die Anwesenheit von Cl-Ionen ausgeschlossen werden. Wir benutzten daher den Anionenaustauscher nunmehr in der OH-Form (oder ClO_4-Form) und eluierten anschließend an die SO_4-Desorption zunächst mit 1 n Perchlorsäure, um die Kationen vom Mischbettsystem in Säule I auf die Trennsäule II zu überführen; eine Komplexbildung mit dem ClO_4-Ion kann nicht stattfinden, so daß eine Reaktion mit dem Anionenaustauscher ausgeschlossen ist. Bei der anschließenden Trennung mit Salzsäure wird Ra D (und Ra E) nunmehr bis auf ganz geringe Reste vollständig vom Barium getrennt, wie Abb. 7 zeigt. Durch quantitative Aktivitätsmessungen wurde festgestellt, daß 95—98% des Ra D vom Ba getrennt werden konnten. Da die Ra D-Fraktionen noch Spuren Ba enthalten, empfehlen wir, das Ra D einer nochmaligen Feinreinigung über den Kationenaustauscher KPS 200 zu unterwerfen.

Die Trennung Polonium-Barium-Radium D

Polonium wird nach bekannten Verfahren aus älteren Ra D-Präparaten abgetrennt[2b]; auch aus löslichen Radiumsalzen kann Po gewonnen werden[2c]. Größere Po-Aktivitäten erzeugt man heute durch Aktivierung von Wismut im Reaktor. Po wird als Energiestandard für α-Strahler und für Po-Be-Neutronenquellen benötigt. Über seine Abtrennung aus $RaSO_4$-Präparaten war bisher nichts bekannt.

* Zur Trennung von Pb, Bi und Po am Anionenaustauscher siehe [4].

Da Polonium stets in Ra D-Präparaten vorhanden ist, versuchten wir bei den bisher beschriebenen Trennversuchen durch α-Messungen das Verhalten des Poloniums aufzuklären, erhielten jedoch keine eindeutigen Ergebnisse. Po als typischer Ampholyt neigt insbesondere in neutraler Lösung sehr stark zur Kolloidbildung; es ist daher anzunehmen, daß bei dem im neutralen Medium erfolgenden Aufschluß von $BaSO_4$ das Po an

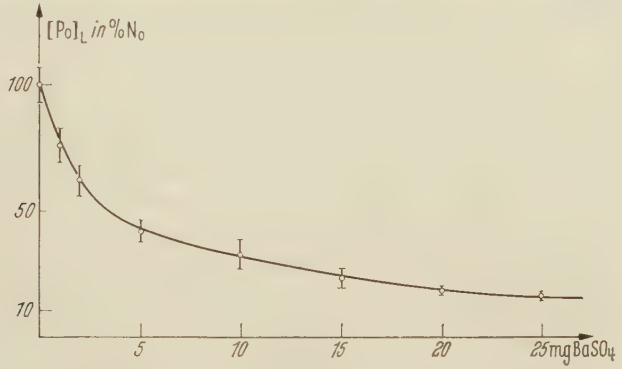

Abb. 8

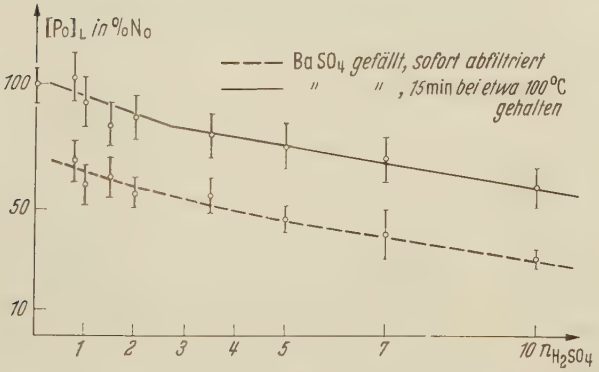

Abb. 9

Abb. 8 u. 9. Adsorption von Polonium an $BaSO_4$. Ordinate: [Po] in der Lösung in Prozent der Ausgangsaktivität

der außerordentlich großen Austauscheroberfläche als Kolloid niedergeschlagen wird, so daß überhaupt kein oder nur ein sehr geringer Eintausch zustande kommt und man demzufolge kein definiertes Verhalten bei der Elution erwarten kann. Wir trennten das Polonium vom $BaSO_4$ ab, indem wir dieses in heißer konz. Schwefelsäure auflösten und dann durch Zugabe von Wasser wieder ausfällten:

$$BaSO_4 + H_2SO_4 \leftrightharpoons H_2[Ba(SO_4)_2].$$

Abb. 8 zeigt die Abhängigkeit der in Lösung gebliebenen Po-Menge von der zur Verfügung stehenden Oberfläche; die Konzentration der

Schwefelsäure nach der Verdünnung war dabei 7 n. Po wird offenbar nicht in das Gitter eingebaut, es handelt sich um eine Adsorption an der Oberfläche von $BaSO_4$. Weiterhin untersuchten wir die Abhängigkeit von der Konzentration der Schwefelsäure nach der Verdünnung und fanden, daß

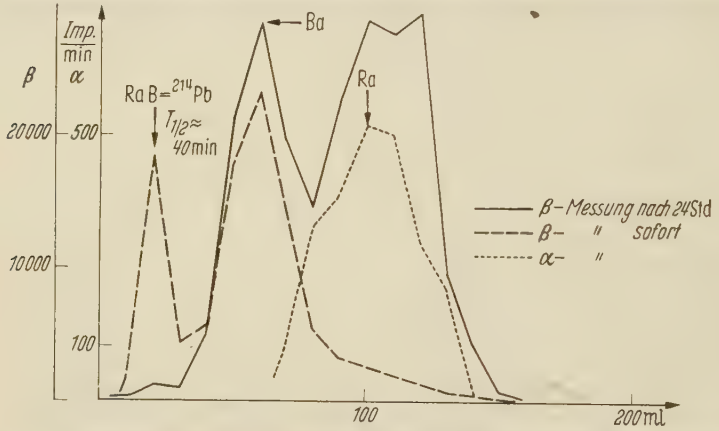

Abb. 10. Trennung Ra/Ba durch Komplexelution mit 0,32 m Citratlösung (p_H 5,6; 0,5 ml/min). (Wofatit KPS 200 [NH_4]). Ra:Ba = 1:365; 2 mg Ba; 0,00549 mg Ra

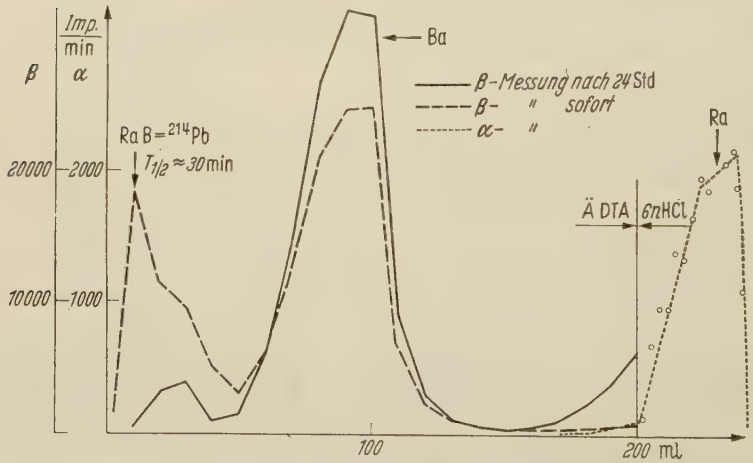

Abb. 11. Trennung Ra/Ba durch Komplexelution mit 0,15 m ÄDTA-Lösung (p_H 6,2; 0,55 ml/min). (Wofatit KPS 200 [NH_4]). Ra:Ba = 1:3650; 20 mg Ba; 0,00549 mg Ra

insbesondere bei längerem Erhitzen des ausgefällten $BaSO_4$ das Po nahezu quantitativ (90—100%) wieder in Lösung geht, wie Abb. 9 zeigt. Ra D fällt in der Hauptmenge mit dem $BaSO_4$ aus, während Ra E zum Teil in Lösung bleibt. Das abgetrennte Po ist also nicht frei von β-Aktivität, sondern enthält noch etwas Ra E und sehr wenig Ra D, welche bei der Weiterverarbeitung leicht abgetrennt werden können[7].

Die Trennung Barium-Radium

Außer in älteren Mitteilungen[3,6,8–10] wird die Ba/Ra-Trennung in 2 Veröffentlichungen ursprünglich geheimer US-Forschungsberichte in den Microcards[7,12] beschrieben, welche wir nachgearbeitet haben. Wir benutzten an Stelle des Kationenaustauschers Dowex 50 den Wofatit KPS 200 (NH_4). Während die Komplexelution mit 0,32 m Citratlösung bei p_H 5,6 im Gegensatz zu Literaturangaben[7] nur eine mäßige Anreicherung des Radiums ergab (Abb. 10), konnten wir mit 0,15 m ÄDTA-Lösung bei p_H 6,2[12] einen sehr guten Trenneffekt erzielen (Abb. 11). Wir benutzten Gemische im Verhältnis Ra:Ba = 1:365 oder 1:3650, wobei Ba mit ^{140}Ba markiert wurde. Ra wurde durch α-Zählung bestimmt, während Ba durch mehrfache Messung der β-Aktivität von den kurzlebigen Radium-Zerfallsprodukten unterschieden werden konnte. Wir schätzen in Übereinstimmung mit der Literatur[12] nach einmaliger Trennung das Verhältnis Ra/Ba auf Ra/Ba > 2. (Die genaue Bestimmung des Bariumgehaltes in Radium ist außerordentlich schwierig, da spektrographische Messungen aus naheliegenden Gründen nicht in Frage kommen.)

Trennversuche mit (Ba, Ra) SO_4

Aus den Sulfatrückständen einer Ra D-Abtrennung von (Ba, Ra) SO_4, welche früher mit Hilfe des Carbonataufschlusses durchgeführt worden war, wurden 3 Präparate von (Ba, Ra)SO_4 hergestellt und in Glasröhrchen eingeschmolzen. Nach Erreichen des Gleichgewichts (35—40 Tage) wurde der Ra-Gehalt gemessen und daraus der Ra D-Gehalt berechnet:

$$N^t_{\text{Ra D}} = N_{\text{Ra}}\,(1-e^{-\lambda t})\left(1-\frac{\lambda_{\text{Ra}}}{\lambda_{\text{Ra D}}}\right)$$

N_{Ra} Aktivität des Ra

$\lambda = 0{,}0315\,\text{a}^{-1}$ Zerfallskonstante des Ra D

$\left(1-\frac{\lambda_{\text{Ra}}}{\lambda_{\text{Ra D}}}\right) = 0{,}986$ Korrektur für laufendes Gleichgewicht

$t = 15$ Monate $= 1{,}25\,\text{a}$

$N^t_{\text{Ra D}} = N_{\text{Ra}}\,(1-e^{-0{,}0315\,\cdot\,1{,}25})\cdot 0{,}986$

$N^t_{\text{Ra D}} = N_{\text{Ra}}\cdot 0{,}0381$

(Die Rückstände waren 15 Monate alt; es wird angenommen, daß Ra D vollständig abgetrennt worden war, $N^{\circ}_{\text{Ra D}} = 0$)

Tabelle

Präparat	Ra in Mikrocurie gegeben	Ra D in Mikrocurie		$N_{\text{ber.}}/N_{\text{gef.}}$
		berechnet	gefunden	
1	67,0±1,0	2,55	58,6	23,0
2	137,3±1,0	5,23	120	23,0
3	351,5±1,0	13,40	298	22,2

Die Präparate wurden nun geöffnet und nach dem angegebenen Verfahren auf Ra D und (Ba + Ra) aufgearbeitet. Das abgetrennte Ra D wurde nochmals über Wofatit KPS 200 gereinigt, um eventuell noch vorhandene Spuren Radium

abzutrennen und dann gegen einen absolut geeichten Ra (D + E)-Standard gemessen. Um ganz sicher zu gehen, wurden von jedem Ra D-Präparat sowie dem Ra (D + E)-Standard die Absorptionskurven in Al aufgenommen, welche praktisch übereinstimmten. Wie aus der Tabelle zu ersehen ist, war die abgetrennte Ra D-Menge stets um ein Vielfaches größer als die theoretisch berechnete; die Rückstände enthielten also noch beträchtliche Mengen Ra D ($N^{\circ}_{\mathrm{Ra\,D}} \gg 0$), der Carbonataufschluß von $RaSO_4$ gestattet tatsächlich nur eine unvollständige Abtrennung von Ra D, wie wir am Anfang bereits vermutet hatten.

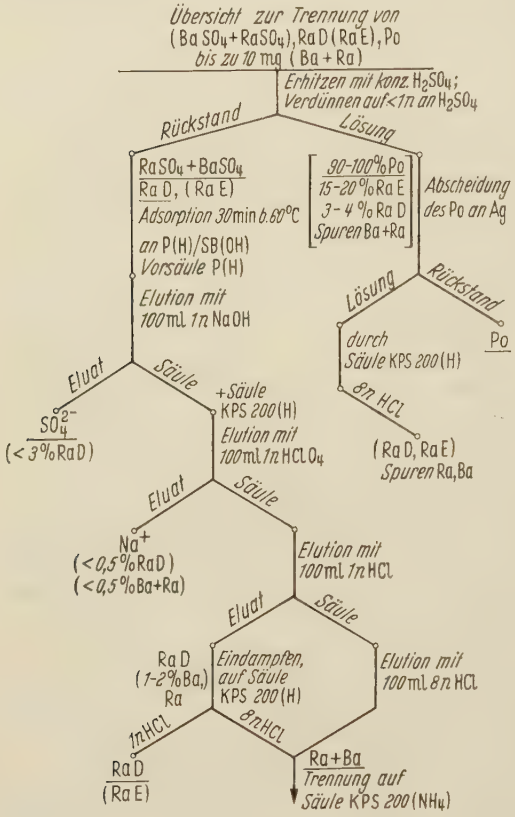

Abb. 12. Schematische Übersicht des ausgearbeiteten Trennverfahrens

Die Radiumfraktionen der 3 Einzelabtrennungen wurden vereinigt, zur Trokkene gedampft und nach dem Einschmelzen wie üblich gemessen; 98,5% des (Ra + Ba) konnten als Chlorid wiedergewonnen werden.

Abb. 12 zeigt abschließend eine schematische Übersicht zu dem ausgearbeiteten Trennverfahren. Die angegebenen Mengen für die Elutionsmittel beziehen sich auf maximal 10 mg (Ba + Ra).

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren beschrieben, welches die Abtrennung von Ra D, Ra E und Po vom schwerlöslichen Radium-Bariumsulfat gestattet. Po wird durch Auflösen des Sulfats in konz. Schwefelsäure und Wiederausfällen desselben durch Zugabe von Wasser zu 90—100% in Lösung gehalten. Das Sulfat kann durch Rühren mit einem Gemisch aus Kationen- und Anionenaustauscher aufgeschlossen werden. Die Abtrennung des Radiums D von SO_4 und (Ba + Ra) geschieht durch selektive Elution, wobei 95—98% des Radiums D abgetrennt werden; (Ba + Ra) wird zu 98,5% als Chlorid wiedergewonnen. Ra E wird durch Komplexelution mit Salzsäure von Ra D abgetrennt. Durch Komplexelution mit 0,15 m ÄDTA-Lösung bei p_H 6,2 kann Radium von Barium

befreit werden. Das Verfahren erfordert nur wenige Handgriffe und nimmt nur kurze Zeit in Anspruch. Während der Elutionen kann der Experimentierende sich in beliebiger Entfernung aufhalten, so daß die Gefahr der Inkorporation aktiver Substanz sehr gering ist.

Herrn Prof. Dr. C. F. Weiss danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, fernerhin ihm und Herrn Dr. H. Koch für die jederzeit gewährte Unterstützung.

Literatur

[1] Ballczo, H., u. G. Doppler: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 734; vgl. diese Z. **154**, 142 (1957). — [2] Gmelins Handb. anorg. Chem., 8. Aufl. a) Barium 1932, S. 276; b) Polonium 1941, S. 13; c) Polonium 1941, S. 18. — [3] Gübeli, O., u. H. Jucker: Helv. chim. Acta **38**, 485 (1955); vgl. diese Z. **148**, 206 (1955/56). — [4] Ishimori, T.: Bull. chem. Soc. Japan **28**, 432 (1955); vgl. diese Z. **151**, 376 (1956). — [5] Lange, B.: Colorimetrische Analyse. Weinheim: Verlag Chemie 1952, S. 155. — [6] Milton, G. M., u. H. W. Grummit: Canad. J. Chem. **35**, 541 (1957); vgl. diese Z. **160**, 39 (1958). — [7] Power, W. H., u. H. W. Kirby: MLM 833 (Microcard). — [8] Reid, A. F.: Ind. Engng. Chem. **40**, 76 (1948). — [9] Stern, H.: Dtsch. Patent Nr. 280694, Kl. 12 m (1914); vgl. Chem. Zbl. **1915**, I, 103. — [10] Tompkins, E. R.: J. Amer. chem. Soc. **70**, 3520 (1948). — [11] Vebersík, V., u. K. Horová: diese Z. **162**, 401 (1958). — [12] Vitro Corp. of America: AECD 4026 (Microcard). — [13] Weiss, C. F.: Radioaktive Standardpräparate, 3. Aufl., Berlin, Dt. Verl. d. Wiss., 1958. — [14] Yoshino, Y.: Sci. Papers Coll. General Educat. (Tokyo) **3**, 19 (1953); vgl. diese Z. **142**, 60 (1954).

Dr. W. Dedek, Institut für angewandte Radioaktivität, Leipzig O 5, Permoserstraße 15

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

Die Extraktion des Silbers als Tri-n-butylammonium-silbersaccharinat

Von

Max Ziegler, H. Sbrzesny und O. Glemser

(Eingegangen am 3. November 1959)

Imide hinreichender Acidität vermögen insbesondere dann Übergangsmetall-acido-komplexe zu bilden*, wenn der Komplex aus der wäßrigen Phase ausscheidet oder, z. B. als substituiertes Ammoniumsalz, extrahiert wird. Im letzten Fall werden besonders günstige Extraktionseffekte erreicht, weil der organische Komplexbildner auch von sich aus die Extrahierbarkeit fördert.

Unter den Imiden haben wir das Saccharin, Benzoesäuresulfimid, in der Form des Natrium- oder Tri-n-butylammoniumsalzes ([TBA]-Salzes) zur Extraktion des Silbers ausgewählt**. Das [TBA]-Saccharinat

* Ein zusammenfassender Bericht über das Gebiet ist in Vorbereitung.

** Über die Extraktion anderer Metallionen wird berichtet werden.

selbst ist aus wäßrigen Phasen gut, z. B. mit Methylenchlorid, extrahierbar und ermöglicht die extraktive Abtrennung von Saccharinspuren aus Zuckerlösungen*.

Aus der nichtwäßrigen Lösung des [TBA]-Silbersaccharinates in Methylenchlorid kann das Silber als Silberchlorid oder Silbersulfid quantitativ gefällt und auch als Ag_2S nach dem Trocknen bei 120° bis 130° C ausgewogen werden. Unter bestimmten Bedingungen* kann das Silbersulfid in der nichtwäßrigen Phase kolloidal in Lösung gehalten und photometriert werden.

Die Extraktion des Silbers schließt verschiedene Trennungen Silber/Übergangsmetall ein, unter denen die Trennvorgänge Ag^+/Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{3+} gut durchführbar sind. Auch beim Verhältnis Ag : Pb = 1 : 5000 sind im p_H-Bereich der wäßrigen Phase von etwa 4—5 verschiedene quantitative Trennungen möglich, wie unten gezeigt wird.

Arbeitsvorschrift

1. Die Extraktion unter Verwendung von Natriumsaccharinat und [TBA]-Acetat. Die Probelösung, die Mengen ab 15 mg Silber enthält, wird durch Zusatz von Natriumacetat/Essigsäure auf p_H 4—5 gebracht, im Schütteltrichter zweimal mit 1,5 ml Natriumsaccharinatlösung sowie 8 ml [TBA]-Acetat vermischt und jeweils mit 10 ml Methylenchlorid extrahiert. Sodann extrahiert man noch einmal mit 10 ml Methylenchlorid. Die vereinigten nichtwäßrigen Phasen werden einmal mit etwa 15 ml auf p_H 4—5 gepuffertem Wasser (Natriumacetat/Essigsäure) zur Entfernung mitgerissener Tröpfchen der wäßrigen Phase durchgeschüttelt.

2. Die Extraktion unter Verwendung von [TBA]-Saccharinat. Die auf p_H 4—5 abgepufferte Probelösung wird nach Zusatz von 5 ml [TBA]-Saccharinatlösung einmal mit 10 ml Methylenchlorid extrahiert und danach noch einmal mit 10 ml Methylenchlorid ausgezogen. Die vereinigten nichtwäßrigen Phasen schüttelt man mit 15 ml acetathaltigem Wasser durch. Bei Silbergehalten über 50 mg Ag muß zweimal unter jeweiligem Reagenszusatz extrahiert werden.

Wegen der sehr geringen Wasserlöslichkeit verbleiben nur Spuren des [TBA]-Saccharinates in der wäßrigen Phase. Die Bestimmungsmethoden der Begleitelemente (Pb, Bi, Cu, Fe) werden daher in keiner Weise behindert.

3. Bestimmung des Silbers. Man verdünnt die nichtwäßrige Phase mit dem gleichen Volumen Methanol und fällt durch Schütteln mit 3—4 ml verdünnter Salzsäure (1 : 10) das Silber als AgCl. Der Niederschlag wird direkt aus dem Ablaßrohr des Schütteltrichters in den Filtertiegel gespült. Die Wägung erfolgt nach dem Trocknen bei 120° C.

Zur Bestimmung als Silbersulfid vermischt man die nichtwäßrige Phase mit 5 ml Schwefelkohlenstoff und fällt durch einen mäßigen H_2S-Strom (1—2 Blasen/sec). Das abfiltrierte und mit Schwefelkohlenstoff gewaschene Ag_2S wird bei 130° C konstant getrocknet.

Reagentien

1. Natriumsaccharinatlösung (Präparat Bayer), 25%ige wäßrige Lösung.

*2. Tri-n-butylammoniumacetat[1] ([TBA-Acetat])***. Unter fortwährendem Rühren und guter Kühlung in einem Eis-Kochsalz-Kältebad werden 100 ml Tri-n-butylamin mit 300 ml Essigsäure (100 ml Eisessig mit 200 ml Wasser) in kleinen Portionen

* Hierüber wird getrennt berichtet.

** Lieferbar von der Fa. Dr. Th. Schuchardt/München.

versetzt. Dem Reaktionsgemisch werden 15 g Aktivkohle zugesetzt. Nach dem Zusatz der letzten Portion Essigsäure setzt man das Rühren weitere 15 min fort und filtriert anschließend von der Kohle ab. Nun werden erneut 15 g Aktivkohle und in der oben angegebenen Weise 140 ml Essigsäure (1 : 1) zugesetzt. Nach 30 min langem Rühren filtriert man die Kohle ab.

3. Tri-n-butylammoniumsaccharinat ([TBA]-Saccharinat). In 33 ml Tri-n-butylamin werden unter Rühren in kleinen Portionen 25 g Benzoesäuresulfimid (Saccharin) eingetragen. Nach Einsetzen der ersten Reaktion werden zur Verdünnung 30 ml Methylenchlorid zugesetzt. Die erhaltene, schwachgelbe Lösung wird mit Methylenchlorid auf 100 ml aufgefüllt.

Tabelle

Silber					Begleitelemente	Verhältnis
gegeben mg	gefunden mg	Fehler %	best. als	Arbeits-Vorschr.	mg	Ag: . . . . .
31,6	31,5	— 0,3	AgCl	1	—	—
31,6	31,43	— 0,5	AgCl	1	—	—
31,6	31,7	+ 0,3	Ag_2S	1	—	—
31,6	31,6	± 0	Ag_2S	1	—	—
31,6	31,6	± 0	Ag_2S	2	—	—
21,8	21,75	— 0,25	AgCl	2	Pb 5000	1 : 230
21,8	21,8	± 0	Ag_2S	2	Pb 5000	1 : 230
21,8	21,87	+ 0,35	Ag_2S	2	Pb 5000	1 : 230
21,8	21,78	— 0,1	AgCl	2	Pb 5000	1 : 230
21,8	21,75	— 0,25	AgCl	2	Pb 5000, Bi 500	1 : 230 : 23
21,8	21,76	— 0,2	AgCl	1	Pb 10000, Fe 1000	1 : 460 : 46
21,8	21,75	— 0,25	AgCl	2	Pb 10000, Fe 1000	1 : 460 : 46
21,8	21,70	— 0,5	AgCl	2	Pb 10000, Cu 500	1 : 460 : 23
21,8	21,73	— 0,35	Ag_2S	2	Pb 10000, Cu 500	1 : 460 : 23
21,8	21,68	— 0,6	AgCl	1	Pb 10000, Cu 500, Fe 500	1 : 460 : 23 : 23
21,8	21,72	— 0,4	AgCl	2	Pb 10000, Cu 500, Fe 500	1 : 460 : 23 : 23
21,8	21,76	— 0,2	Ag_2S	2	Pb 10000, Cu 500, Fe 500	1 : 460 : 23 : 23
21,8	21,28	— 2,5	AgCl	2	Pb 110 g	1 : 5000
21,8	21,64	— 0,8	Ag_2S	2	Pb 110 g	1 : 5000
21,8	21,67	— 0,6	Ag_2S	2	Pb 110 g	1 : 5000
45,46	45,42	— 0,1	Ag_2S	2	Pb 110 g	1 : 5000
45,46	45,25	— 0,5	AgCl	2	Pb 110 g	1 : 5000
21,8	21,73	— 0,35	Ag_2S	2	Pb 97 g, Bi 2 g, Ni 2 g, Cu 5 g, Fe 1,5 g	1 : 5000 : 100 : 100 : 230 : 75
22,73	22,48	— 1	Ag_2S	2	Pb 97 g, Bi 2 g, Ni 2 g, Cu 5 g, Fe 1,5 g	1 : 5000 : 100 : 100 : 230 : 75

In der Tabelle sind die Werte für die Einzelextraktion des Silbers und für die Abtrennung desselben von verschiedenen Begleitelementen wiedergegeben.

Zusammenfassung

Die Flüssig-flüssig-Extraktion des Silbers als Tri-n-butylammonium-silbersaccharinat mittels Methylenchlorid erlaubt die quantitative Trennung des Silbers von Blei, Wismut, Kupfer und Eisen bis zu

jeweiligen Verhältnissen Ag : Pb, Bi, Cu oder Fe = 1 : 5000, 1 : 100, 1 : 230 oder 1 : 75 mit analytisch brauchbaren Ergebnissen. Das Silber wird aus der nichtwäßrigen Phase als AgCl oder Ag_2S gefällt und in diesen Formen zur Wägung gebracht.

Dem Herrn Bundesminister für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Unterstützung.

Literatur

[1] Ziegler, M., H. Sbrzesny u. O. Glemser: diese Z. **167**, 96 (1959).

Prof. Dr. O. Glemser, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Göttingen, Hospitalstraße 8—10

Aus dem Institut für anorganisch-chemische Technologie und analytische Chemie der Technischen Hochschule Graz (Österreich)

Über die maßanalytische Bestimmung des Molybdäns

Reduktion des Molybdations im Silberreduktor

Von

H. Grubitsch, K. Halvorsen und G. Schindler

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 19. November 1959)

Molybdation läßt sich bei 75° C in 2 n Salzsäure im Silberreduktor zu Molybdän(V) reduzieren, das an der Atmosphäre einige Stunden beständig ist[1,4,5,14]. Das Molybdän(V) kann mit Cer(IV)-sulfat visuell (mit Ferroin als Indicator[1,3,4]) oder potentiometrisch bestimmt werden.

In letzter Zeit haben Weiner u. Boriss[15] über die Titration von Molybdän(V) mit Dichromat und Diphenylamin als Indicator berichtet. Bei Molybdänmengen von 135, 168, 204 mg treten systematische Fehler von $-0{,}5$ bis $-0{,}8\%$ auf.

Zweck der vorliegenden Versuche war festzustellen, in welchem Größen- und Genauigkeitsbereich man die quantitative Bestimmung des Molybdations im Silberreduktor durchführen kann und ob zur Titration mit gleicher Genauigkeit $K_2Cr_2O_7$ anstelle von $Ce(SO_4)_2$ verwendet werden kann.

Versuche

Die Versuche wurden mit Ammoniumolybdat-Stammlösungen durchgeführt, deren Molybdängehalte durch Fällen als $PbMoO_4$[2] und durch Rückstandsbestimmung bei 450° C auf $\pm$ 0,2 Fehler-% genau ermittelt wurden; ebenso wurden die verwendeten Maßlösungen nach mehreren Methoden genauestens ($\pm$ 0,1 Fehler-%) eingestellt.

Reduktion im Silberreduktor

Wird zur Herstellung des Silberpulvers für den Reduktor die Vorschrift von WALDEN benutzt[14] (Reduktion mit Elektrolytkupfer), so bleiben nach unseren Versuchen bis 0,6‰ Cu in einer mit Salzsäure nicht auswaschbaren Form im Zementsilber zurück. Auch Elektrolytsilber[12] kann einige Hundertstel Prozent Kupfer enthalten, falls das Anodensilber nicht kupferfrei war.

Tabelle 1. *Titration von Molybdän(V) mit $Ce(SO_4)_2$-Lösung in 2 n bzw. 4 n Salzsäure* Titrationsvolumen 200 ml, Zusatz 3 ml konz. Phosphorsäure. Endpunktsbestimmung mit Ferroin oder potentiometrisch. Titrant mechanisch gerührt, in einigen Fällen (**) in üblicher Weise von Hand geschüttelt. Maßflüssigkeit im allgemeinen 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung, bei kleinen Mo-Mengen (***) 0,01 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung. — *S* mittlerer Fehler aus 6—8 Einzelbestimmungen

Gegeben	Gefunden mg Mo ± *S*		
mg Mo	2 n Salzsäure Ferroin	4 n Salzsäure Ferroin	4 n Salzsäure potentiometrisch***
0,62			0,48 ± 0,05
1,24		1,18 ± 0,02***	1,01 ± 0,07
2,48		2,51 ± 0,02***	
3,10			3,04 ± 0,05
5,82	5,86 ± 0,02		
6,21		6,20 ± 0,01	6,14 ± 0,05
11,65	11,68 ± 0,05*		
23,30	23,36 ± 0,05		
25,00		25,26 ± 0,02	
58,25	58,05 ± 0,10*		
62,10		62,04 ± 0,09	
93,15		93,10 ± 0,10	
126,20	126,10 ± 0,09*		
186,30		186,50 ± 0,10	
233,00	232,84 ± 0,09**		
349,50	349,27 ± 0,12**		

* Im Cu-haltigen Ag-Reduktor wurden zu niedrige Resultate erhalten, nämlich 11,0 ± 0,2; 56,7 ± 0,6 bzw. 124,2 ± 0,8 mg Mo; ** Beim Schütteln von Hand fallen die Resultate zu hoch aus: 234,57 ± 0,31 bzw. 352,08 ± 1,04 mg Mo; *** Mit 0,01 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung titriert.

Paralleluntersuchungen mit kupferhaltigem und kupferfreiem Zementsilber ergaben eindeutig, daß bei kupferhaltigem Silber Minusfehler auftreten (siehe Tab. 1). In anderem Zusammenhang hatten bereits SMITH u. CAGLE[12] darauf hingewiesen, daß Spuren von Kupfer die Luftoxydation von Mo^V katalysieren[8a], *so daß die systematischen Minusfehler, die bei Verwendung von kupferhaltigem Silber im Reduktor auftreten, auf Luftoxydation zurückgeführt werden.*

Es ist daher zu empfehlen, das Zementsilber durch Reduktion einer Silbernitratlösung mit reinstem Zink[5] herzustellen, und, um eine einheitliche Korngröße zu erhalten, nicht das gesamte Silber aus der Lösung

auszufällen. Bereits Wells[17] wies auf Unregelmäßigkeiten in der Funktion von Silberreduktoren hin. Auch bei unseren Versuchen zeigten verschiedene Reduktoren verschiedene Blindwerte und verschiedene Reaktionsfähigkeit. Einige Reduktoren reduzierten Mo schon bei Zimmertemperatur quantitativ zu Mo^V, während bei anderen die vorgeschriebene Temperatur von 70—80° C eingehalten werden mußte. Ein Reduktor war nach 2monatiger Aufbewahrung unter 2 n Salzsäure inaktiv geworden und konnte auch durch Zink nicht mehr regeneriert werden.

Elektrolytsilber[12] ist infolge des viel größeren Kornes und der dadurch bedingten geringeren Durchflußgeschwindigkeit (2 ml/min) nicht empfehlenswert.

Als Reduktorgefäß haben sich am besten die Anordnungen bewährt, die ein Leerlaufen des Reduktors verhindern. Das Mitreißen von Silberflittern kann durch Einbau einer Glasfritte G 3 in den Reduktor vermieden werden.

Arbeitsvorschrift für die Reduktion des Molybdations im Silberreduktor. 50 ml der an HCl 2normalen Molybdatlösung werden mit 3 ml 87%iger Phosphorsäure versetzt, auf 75—80° C erhitzt und mit einer Geschwindigkeit von 10 ml/min durch den vorher (mit 150 ml 80° C heißer 2 n Salzsäure) angewärmten Reduktor gegossen. Sodann wird mit 150 ml 75—80° C heißer 2 n Salzsäure (etwa 70 ml mit 10 ml/min, der Rest mit 20 ml/min) gewaschen. Bei Molybdänmengen über 100 mg verwendet man 200 ml Waschflüssigkeit. Der Blindwert wird nach 3maligem Waschen mit je 150 ml 2 n Salzsäure (80° C) ermittelt. Er ist für ein und denselben Reduktor konstant, muß daher nur zeitweise kontrolliert werden und kann bei verschiedenen Reduktoren zwischen 0,00 und 0,03 ml 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung schwanken. Folgen bei Serienbestimmungen auf hohe Molybdängehalte sehr kleine Gehalte, so ist auf das quantitative Auswaschen des Reduktors besonders zu achten.

Von den Regenerationsverfahren hat sich die Reduktion des AgCl mit $CrCl_2$ nach Huffman[6] am zweckmäßigsten erwiesen.

Titration mit $Ce(SO_4)_2$-Lösung bei Zimmertemperatur[10]

Schwankungen in den Titrationsergebnissen und zu hohe Werte sind auf zu rasches Titrieren zurückzuführen, da sich das ausfallende Cer(IV)-phosphat[9] besonders bei schnellerem Titrieren bei höheren Molybdänwerten in der 2 n Salzsäure nur langsam löst und sich zum Teil an dem ebenfalls ausfallenden kolloidalen Silberchlorid adsorbiert. Der Fehler läßt sich durch Verwendung mechanischer Rührvorrichtungen und langsames Titrieren (15—20 Tropfen/min, im Endpunkt 3 Tropfen/min) vermeiden (vgl. Tab. 1, 2. Spalte).

Empfehlenswerter ist es, die Lösung nach erfolgter Reduktion mit konz. Salzsäure auf 4 n zu bringen. Es kann dann rasch in der üblichen Weise titriert werden; im Endpunkt sollen etwa 2—3 Tropfen je Minute zugesetzt werden. Der Umschlag mit Ferroin ist unter diesen Bedingungen besonders bei künstlichem Licht gut erkennbar (vgl. Tab. 1, 3. Spalte).

Bei Mengen über 5 mg Mo erhält man mit Ferroin dieselben Ergebnisse wie mit potentiometrischer Indikation. Bei Mengen von 1—5 mg Mo ist die Endpunktsanzeige mit Ferroin bei Verwendung einer 0,01 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung

wesentlich genauer und besser reproduzierbar als die potentiometrische Endpunktsanzeige. (Vgl. Tab. 1, Spalte 3 und 4). Dies rührt daher, daß die Potentialeinstellung bei diesen geringen Molybdänmengen sowohl in 2 n als auch in 4 n Salzsäure und in Gegenwart von Phosphorsäure sehr schleppend erfolgt. Im Endpunkt muß man nach jeder Reagenszugabe etwa 5 min auf die Potentialeinstellung warten, so daß eine Titration etwa 45 min dauert. Durch die Unsicherheit der Potentialeinstellung steigt der mittlere Fehler einer Bestimmung bei kleinen Molybdängehalten beträchtlich an, wobei erhebliche Minuswerte gefunden werden. Bei Mo-Mengen von 1 –5 mg ist aber auch bei der Indikation mit Ferroin mit einem Fehler von etwa -5% zu rechnen. Molybdänmengen unter 1 mg werden im Silberreduktor nicht mehr reproduzierbar reduziert.

Störung der Reduktion von Molybdat im Silberreduktor durch Anwesenheit von Wolframat. Wolframat wird in 2 n Salzsäure in Gegenwart von Phosphorsäure als Komplexbildner (3 ml konz. H_3PO_4 in 50 ml 2 n Salzsäure) im Silberreduktor bei 75—80° C höchstens spurenweise reduziert. (Die Ergebnisse von Weiner u. Boriss[16] sind nicht nachprüfbar, da Angaben über die Säurekonzentration fehlen.) Ist jedoch gleichzeitig Molybdation anwesend, so wird etwa $^1/_3$ des anwesenden Wolframs durch eine induzierte Reaktion zu W^V reduziert, wobei sich die Lösung bereits über dem Silber des Reduktors blau färbt. Aus dem Reduktor tritt eine braune bis violette Lösung von W^V + Mo^V aus. Durch Luftoxydation läßt sich das W^V *nicht* selektiv oxydieren. Die potentiometrische Titration gibt nur einen Sprung für die Summe $Mo^V + W^V$. Die Molybdatbestimmung durch Reduktion im Ag-Reduktor und anschließende oxydimetrische Titration ist daher bei Anwesenheit größerer Mengen von Wolframat ($> {}^1/_{100}$ der Mo-Menge) nicht durchführbar.

Titration von Molybdän(V) mit Kaliumdichromatlösung bei 37—39° C in 2 n Salzsäure

1. Mit Ferroin ist der Umschlagpunkt entgegen[7,13] unscharf und praktisch nicht brauchbar.

2. Diphenylaminsulfonsäure allein bzw. in Gegenwart von 0,1 ml 0,1 n $FeSO_4$-Lösung[11] ergibt ebenfalls keinen brauchbaren Umschlag.

3. n-Phenylanthranilsäure ist bei der Titration von Mo^V in 2 n Salzsäure mit 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung nicht verwendbar. In 4 n Salzsäure ist der Indicator bis 100 mg Mo anwendbar. Infolge der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit des Indicators kann leicht übertitriert werden. Wir haben daher auch die Anwendung dieses Indicators nicht weiter verfolgt.

4. Diphenylamin[15]. Bis etwa 150 mg Mo läßt sich der Farbumschlag von Grün nach Violett gut erkennen; es muß allerdings sehr langsam (Minutenintervalle) titriert werden um nicht unterzutitrieren.

Sowohl bei der direkten Titration mit Diphenylamin als Indicator als auch bei der potentiometrischen Endpunktsanzeige (auch bei der Titration unter Luftausschluß) treten systematische Minusfehler von etwa 1% auf (Tab. 2).

Die von Weiner u. Boriss[15] beobachteten Fehler sind daher *nicht* auf einen falschen Titer zurückzuführen.

5. Schließlich haben wir auch versucht, die Bestimmung mittels vorgelegter 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung und Rücktitration des Überschusses mit 0,1 n $FeSO_4$-Lösung mit Diphenylaminsulfonsäure als Indicator bei Temperaturen unter 40°C durchzuführen[5], wobei zur Vermeidung des Indicatorfehlers nach Lang u. Kurtz[8] verfahren wurde.

Tabelle 2. *Titration von Mo^V in 2 n Salzsäure* (Titrationsvolumen 200 ml, 3 ml konz. H_3PO_4, 40°C) mit 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung. a) mit Diphenylamin als Indicator (1—2 Tropfen 1%ige Lösung in Schwefelsäure), b) potentiometrisch, Wendepunktsmethode

gegeben mg Mo	a gefunden Diphenylamin mg Mo ± S	b gefunden potentiometrisch mg Mo ± S
6,25	6,04 ± 0,0	
25,00	24,60 ± 0,18	
93,75	92,94 ± 0,10	92,85 ± 0,10
250,00	247,80 ± 0,45	248,06 ± 0,30

In Gegenwart von 3 ml Phosphorsäure im Titrant ist der Umschlag von Violett nach Grün sehr scharf, doch ist die Genauigkeit nicht besser als bei der direkten Titration mit Kaliumdichromat (—1 Fehler-%) und Diphenylamin als Indicator. Es wird daher auf die genauere Wiedergabe der Versuchsergebnisse verzichtet.

Reduktion zu Molybdän(III)

Die verschiedenen Methoden, die auf der Reduktion von Mo^{VI} zu Mo^{III} beruhen, haben allgemein den Nachteil, daß man in einer inerten Atmosphäre arbeiten muß, um Luftoxydation zu vermeiden.

Wird die den Silberreduktor verlassende Lösungen unter strengem Luftausschluß titriert (Stickstoffstrom, Stickstoff im Kupferturm gereinigt), so beobachtet man in Übereinstimmung mit Hiskey[4] bereits in 2 n Salzsäure bei 70°C eine geringfügige Reduktion zu Mo^{III}, siehe Abb. 1 (theoretisch 11,63 ml, gef. 11,75 ml).

Bei höheren Säurekonzentrationen findet eine immer stärkere Reduktion zur dreiwertigen Stufe statt. Bei der Titration erhält man 2 Wendepunkte, die den Reaktionen $Mo^{III} \rightarrow Mo^V$ und $Mo^V \rightarrow Mo^{VI}$ entsprechen. Der Verbrauch an Titrator zwischen den beiden Wendepunkten entspricht genau dem Verbrauch eines Oxydationsäquivalents (vgl. Abb. 1). Bei 75°C ist die Reduktion in 6 n Salzsäure zu der lachsrosa Form der dreiwertigen Stufe quantitativ. Allerdings nimmt bei höheren Säurekonzentrationen die Einstellgeschwindigkeit bei der Titration mit Cer(IV)-sulfat stark ab und wird durch Phosphorsäurezusatz nicht

wesentlich katalysiert, so daß man bei der Titration bei 75° C im Äquivalenzpunkt etwa 2 min auf die Potentialeinstellung warten muß. Der Verbrauch an Titrator entspricht beim ersten Sprung genau $^2/_3$, beim zweiten Sprung $^1/_3$ des Gesamtverbrauchs.

In 8 n Salzsäure ist der erste Sprung zu kleineren Werten verschoben; der Gesamtverbrauch entspricht fast dem theoretischen Wert, wobei allerdings der zweite Sprung undeutlich ist. Entgegen den Angaben von Hiskey u. Mitarb.[4] haben wir eine Reduktion unter die dreiwertige Stufe selbst in 8 n Salzsäure bei 75° C *nicht* beobachtet.

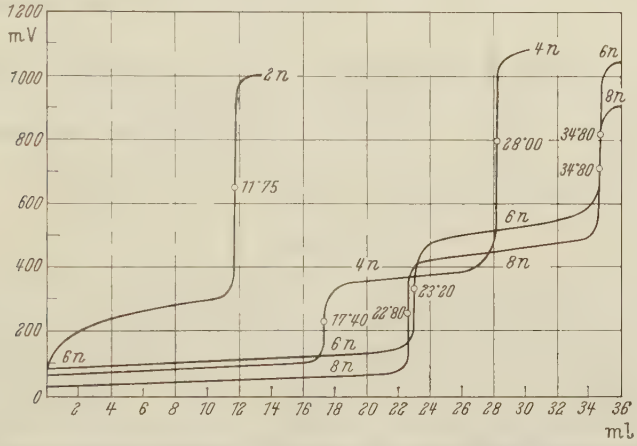

Abb. 1. Potentiometrische Titrationskurven (gegen ges. Kalomelelektrode) einer Molybdatlösung, die bei 75° C mit wechselnden Salzsäurekonzentrationen durch einen Silberreduktor (10 ml/min) gegossen und unter Luftausschluß mit 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung titriert wurde. Theoretischer Verbrauch für 126,2 mg Mo 11,63 ml (1 e) bzw. 23,26 ml (2 e) bzw. 34,89 ml (3 e)

Bei den höheren Salzsäurekonzentrationen gehen beträchtliche Mengen von Silber als Chlorokomplex in Lösung. Beim Verdünnen fällt AgCl aus. Es ist unmöglich, die Lösung nach erfolgter Reduktion zu verdünnen, um die Titration in der verdünnten Lösung durchzuführen; die Potentialeinstellung wird in der verdünnten Lösung vollkommen unregelmäßig.

Zusammenfassung

Bei der Bereitung von Silberpulver durch Zementation mit Kupfer entsteht ein kupferhaltiges Produkt; durch dieses wird die Luftoxydation von Molybdän(V) katalysiert, so daß man bei Verwendung eines kupferhaltigen Silberpulvers im Reduktor leicht systematische Minusfehler erhält. Es wird empfohlen, das Silberpulver durch Zementation mittels Zink herzustellen.

Die Bestimmung des Molybdations kann nach Reduktion im Silberreduktor (75° C, 2 n HCl) in einem Konzentrationsbereich von 1—5 mg Mo durch Titration mit 0,01 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung, im Bereich von 5—250 mg

Mo mit 0,1 n $Ce(SO_4)_2$-Lösung, Ferroin als Indicator, mit einem rel. Fehler von $\pm 0{,}2\%$ durchgeführt werden, wenn man die Salzsäurekonzentration nach erfolgter Reduktion auf 4 n bringt.

Infolge der sehr langsamen Potentialeinstellung ist die potentiometrische Indikation bei Mengen von 1—5 mg Mo nicht zu empfehlen. Anwesenheit von Wolframation stört die oxydimetrische Molybdänbestimmung.

Die Titration von Mo^V mit 0,1 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung in 2 n Salzsäure mit Diphenylamin als Indicator zeigt einen systematischen negativen Fehler von etwa -1%, der auch bei Arbeiten unter Luftausschluß bestehen bleibt.

Führt man die Reduktion des Molybdäns in 6 n Salzsäure unter Luftabschluß im Silberreduktor durch, so erhält man quantitativ die dreiwertige lachsrote Reduktionsstufe. Von dieser Eigenschaft kann bei Differenztitrationen zur gleichzeitigen Bestimmung eines zweiten reduzierbaren Ions Gebrauch gemacht werden.

Literatur

[1] Birnbaum, N., u. G. H. Walden jr.: J. Amer. chem. Soc. **60**, 64 (1938); vgl. diese Z. **117**, 344 (1939). — [2] van Dyke Cruser, P., u. E. H. Miller: J. Amer, chem. Soc. **26**, 676 (1904). — [3] Furman, N. H., u. W. M. Murray jr.: J. Amer. chem. Soc. **58**, 1689 (1936); vgl. diese Z. **111**, 419 (1937/38). — [4] Hiskey, C. F. V. F. Springer u. V. W. Maloche: J. Amer. chem. Soc. **61**, 3125 (1939). — [5] Höltje, R., u. R. Geyer: Z. anorg. allg. Chem. **246**, 243 (1941). — [6] Huffman, E. H.: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **18**, 278 (1946); vgl. diese Z. **128**, 323 (1948). — [7] Jander, G.: Neuere maßanalytische Methoden, 4. Aufl., Stuttgart: Enke 1956; Kapitel Oxydations-Reduktions-Indikatoren von E. Brennecke u. E. Blasius, S. 300. — [8] Lang, R., u. F. Kurtz: diese Z. **86**, 288 (1931). — [8a] Murray, W. M. u. N. H. Furman J. Amer. chem. Soc. **58**, 1845 (1936). — [9] Petzold, W.: Die Cerimetrie, Weinheim: Verlag Chemie 1955, S. 122. — [10] Rao, G. Gopala, u. M. Suryanarayana: diese Z. **169**, 161 (1959). — [11] Sarver, L. A., u. I. M. Kolthoff: J. Amer. chem. Soc. **53**, 2902, 2906 (1931); vgl. diese Z. **93**, 366 (1933). — [12] Smith, G. F., u. F. W. Cagle: Analyt. Chemistry **20**, 183 (1948). — [13] Walden, G. H., L. P. Hammett u. R. P. Chapman: J. Amer. chem. Soc. **55**, 2649 (1933); vgl. diese Z. **97**, 204 (1934). — [14] Walden, G. H., jr., L. P. Hammett u. S. M. Edmonds: J. Amer. chem. Soc. **56**, 350 (1934). — [15] Weiner, R., u. P. Boriss: diese Z. **160**, 343 (1958). — [16] Weiner, R., u. P. Boriss: diese Z. **168**, 195 (1959). — [17] Wells, I. C.: Analyt. Chemistry **28**, 511 (1951); vgl. diese Z. **135**, 442 (1952).

Prof. Dr. H. Grubitsch, Graz, Lessingstraße 25 (Österreich)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Spektralanalyse. In einer zusammenfassenden Darstellung berichtet H. Svejda[1] über *halbquantitative, allgemein anwendbare spektrochemische Verfahren.* Er geht zunächst auf die bisher wenig befriedigenden Versuche verschiedener Autoren ein, Verfahren für eine absolute Spektralanalyse zu finden, und behandelt dann die Gesichtspunkte, unter denen halbquantitative Analysenmethoden möglich sind. Hier ist der sogenannte Matrixeffekt besonders bedeutungsvoll, zu dessen Eliminierung schon von verschiedenen Autoren Vorschläge gemacht worden sind. Der Verf. behandelt dann ein Analysenverfahren von A. J. Mitteldorf[2], welches im wesentlichen mit der alten de Gramontschen Methode der Vergleichsspektren übereinstimmt, nur mit dem Unterschied, daß Mitteldorf gleichzeitig 43 Elemente nebeneinander in einer Mischung verwendet und diese dann gleichzeitig verdünnt. Ähnlich gehen E. S. Hodge und W. K. Baer[3] vor, welche einmal solche Testaufnahmen herstellen, mit denen dann die Analysenaufnahmen über eine besonders aufgenommene Schwärzungsskala und damit tabellierte Schwärzungswerte verglichen werden. Das Isomelanenverfahren von W. Seidel und H. J. Eichhoff[4], auf welches der Verf. dann eingeht, stellt eine Kombination älterer bekannter Analysenmethoden dar. Als Bezugselement wird der Analysensubstanz Silber zugesetzt und die Ag-Linie 3280,7 als Referenzlinie verwendet. Ihre Schwärzung wird zusammen mit den Schwärzungen ausgewählter Analysenlinien in ein Koordinatennetz gegen die Konzentration aufgetragen. Genau wie seinerzeit von W. Gerlach für die homologen Linienpaare angegeben, werden dann die Linien herausgesucht, die bei bestimmter Konzentration intensitäts-(schwärzungsgleich)- sind, und bei dieser Konzentration als „isomelan" bezeichnet. Durch die mit den homologen Linienpaaren festgelegten Konzentrationswerte gleicher Schwärzung werden Parallelen zur Ordinate, sogenannte „Isomelanen", gezeichnet, was die Auswertung der Aufnahmen auch für ungeübtes Personal angeblich erleichtern soll. Zum Schluß hebt der Verf. die Notwendigkeit weiterer Grundlagenforschung hervor.

[1] Österr. Chemiker-Ztg. **60**, 37—44 (1959). Chem.-techn. Versuchsanstalt, Wien (Österreich). — [2] The Spex Speaker, **2**, 1 (1957). — [3] Appl. Spectr. **10**, 150 (1956). — [4] Coll. Spectroscop. Intern. VI. Amsterdam, 1956; Spectrochim. Acta (London) **11**, 409 (1957). J. van Calker

Gaschromatographie. N. Brenner[1] gibt einen allgemeinen *Überblick über die Leistungsfähigkeit der Gaschromatographie.* Die möglichen Arbeitsbedingungen werden diskutiert und im Zusammenhang mit Golay-Säulen und Ionisationsdetektoren die Ausführung von Mikroanalysen hervorgehoben.

[1] Microchem. J. **3**, 155—166 (1959). Perkin-Elmer Corp., Norwalk, Conn. (USA). D. Jentzsch

R. P. W. Scott[1] beschreibt die erfolgreiche Verwendung von *Nylon-Capillaren als Trennsäulen in der Gaschromatographie.* Nylon-Capillaren mit Durchmessern von 0,25, 0,5 und 2,5 mm und in einer Länge von 30 m zeigten bei 23° C keine Adsorptionseffekte für Paraffine und geringe oder keine Adsorption für aromatische Kohlenwasserstoffe. Nach Beladen mit einer stationären Phase konnten bei einem Durchmesser von 2,5 mm eine Wirksamkeit von 5—6000, bei einem Durchmesser von 0,25

bzw. 0,5 mm eine solche von 50000 theoretischen Böden erreicht werden. Diese Wirksamkeit nahm jedoch mit zunehmender Retentionszeit ab. Mit einer Säule von 300 m Länge und einem Durchmesser von 0,5 mm gelang es bei 20—23° C für Butan, das nach 60 min eluiert wurde, eine Wirksamkeit von 750000 theoretischen Böden zu erreichen (beladen mit einer 10%igen [w/v] Lösung von Dinonylphthalat in Äther). Die gleiche Säule ergab für das nach 90 min austretende n-Hexan eine Wirksamkeit von 500000 und für das nach 170 min eluierte n-Heptan eine solche von 250000 theoretischen Böden. Als Detektor diente ein Mikroargondetektor.

[1] Nature (London) **183**, 1753—1754 (1959). Benzole Producers Ltd. Watford, Herts. (England). D. Jentzsch

H. W. Johnson jr. und F. H. Stoss[1] diskutieren die *für einen in der Gaschromatographie gebräuchlichen Detektor wünschenswerten Eigenschaften* und beschreiben Wege zur *quantitativen Behandlung des Rauschens*, die eine genaue statistische Definition der Nachweisgrenze ermöglichen. Für häufig bei der Auswertung von Chromatogrammen benutzte Größen werden genaue Definitionen gegeben.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1206—1211 (1959). Shell Development Co., Emeryville, Calif. (USA). D. Jentzsch

D. M. W. Anderson[1] beschreibt eine Kühlfalle, die in Verbindung mit einer Gaszelle die *Identifizierung und Bestimmung gaschromatographischer Fraktionen durch die IR-Spektroskopie* gestattet. Aufbau und Arbeitsweise der beiden Teile sind genau beschrieben. Die kleinsten nachweisbaren Mengen sind für Methanol 130 und für Benzol 470 μg.

[1] Analyst **84**, 50—55 (1959). Univ. Edinburgh (England). D. Jentzsch

R. M. Bethea und M. Smutz[1] beschreiben *den Einfluß der Probengröße auf die Größe der Bodenzahl bzw. auf die HETP und auf die Retentionszeit* bei gaschromatographischen Untersuchungen. Die optimalen Substanzmengen für primäre Alkohole liegen zwischen 5 und 7 μl bei Dibutylsebacat als stationärer Phase. 4 untersuchte Ester liefern das gleiche Ergebnis für Dibutylphthalat als stationäre Phase. Die für die Retentionszeit den Diagrammen entnommenen Aussagen liegen größtenteils innerhalb der Reproduzierbarkeit der Messungen. Apparatur und Arbeitsweise werden ausführlich beschrieben.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1211—1214 (1959). Iowa State College, Ames (USA). D. Jentzsch

V. Willis[1] weist darauf hin, daß gaschromatographisch *auch Proben untersucht werden können*, die *reiner sind als das benutzte Trägergas*. Untersuchungen an *Argon*, das mit Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Methan (0-50 ppm) versetzt worden ist, bestätigen die Annahmen. Das Chromatogramm setzt sich aus positiven und negativen Banden zusammen. — Die Trennung wird mit einer Säule (6,40 m lang) aus Lindes Molekularsieb Nr. 5 A bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 l/Std erreicht.

[1] Nature (London) **183**, 1754 (1959). Imp. Chem. Ind. Ltd. Billingham Div., Co., Durham (England). D. Jentzsch

W. M. Graven[1] beschreibt *zur gaschromatographischen Bestimmung gasförmiger Komponenten (Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenmonoxyd, Äthan, Distickstoffoxyd und Kohlendioxyd)* im Ausfluß eines Strömungsreaktors einen *Detektor*, der mit Hilfe der Ionisation durch α-Teilchen arbeitet. Die Ionisierung wird durch eine 1-mC-Probe von gealtertem Radium D erreicht. Mit der beschriebenen Anordnung

können noch 0,2 Mol-% nachgewiesen werden. — Helium dient als Trägergas (60 ml/min). Die Trennung der Gase wird wie üblich auf einer mit Lindes Molekularsieb Typ 5 A (40—80 mesh) gefüllten 3 m langen Säule erreicht.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1197—1199 (1959). Univ., Eugene, Ore. (USA).
D. Jentzsch

E. Cremer[1] diskutiert *das Prüfen von Adsorbentien und Katalysatoren mit Hilfe der Gaschromatographie* und zeigt die Anwendbarkeit der Methode durch Messungen an Magnesiumoxyd mit verschiedener innerer Oberfläche, an hochaktiver Adsorptionskohle (Ruß) und an einem Zinkammonium-metavanadat-katalysator. Grundlage der Meßmethode ist die Beziehung: Retentionszeit = const · Oberfläche. Die gaschromatographischen Ergebnisse stimmen gut mit den Resultaten anderer Methoden überein. Die Arbeitsbedingungen werden im einzelnen beschrieben.

[1] Angew. Chem. **71**, 512—514 (1959). Univ. Innsbruck (Österreich).
D. Jentzsch

G. Eglinton, R. J. Hamilton, R. Hodges und R. A. Raphael[1] teilen *Retentionszeiten von 45 Naturstoffen* und deren Abkömmlingen aus gaschromatographischen Untersuchungen mit. Mit Hilfe von nur 4% stationärer Phase (Apiezon L auf Celite 545, 120—150 mesh) und durch Verwendung von geringen Probemengen gelingt es, Substanzen mit Molgewichten von 250—500 noch bei Arbeitstemperaturen von etwa 230° C in annehmbaren Zeiten zu untersuchen. — *Apparatur und Arbeitsweise.* Als Fraktometer diente ein „Argonchromatograph" der Firma Pye. Die Säule hatte eine Länge von etwa 1,15 m und einen Durchmesser von 0,5 cm. Die mit Apiezon L als stationärer Phase gefüllte Säule hatte bei 200° C etwa eine Lebensdauer von 500 Std. Die Aufgabe von flüssigen Substanzen erfolgte mit Mikropipetten (0,025—0,1 μl). Feste Substanzen wurden direkt auf die Säule gegeben.

[1] Chem. and Ind. **1959**, 955—957. Univ., Glasgow (Schottland). D. Jentzsch

Eine chromatographische Methode, bei der der *Transport der Substanzen durch die Trennsäule mit Dampf* durchgeführt wird, beschreiben Ch. Dumazert und C. Ghiglione[1]. Diese Arbeitsweise steht etwa zwischen Destillation und Gaschromatographie. Die Methode wird an der Trennung der *flüchtigen Fettsäuren (Essig-, Propion-, n-Butter- und n-Valeriansäure)* beschrieben.

[1] Bull. Soc. chim. France **1959**, 615—617. Fac. Diéd. Pharmac., Marseille (Frankreich). D. Jentzsch

Papierchromatographie. A. Blumenthal[1] beschreibt einen *Glasbügel*, der bei der aufsteigenden *Papierchromatographie in Meßzylindern* am unteren Ende des Papiers hängt, dadurch das Papier senkrecht hängen läßt und ein Anstoßen an der Gefäßwand verhindert.

[1] Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. **50**, 83 (1959). Chem. Lab., Stadt Zürich (Schweiz). D. Jentzsch

Derivative Chronopotentiometrie. R. T. Iwamoto[1] berichtet über verschiedene Verfahren zur *Durchführung einer derivativen Chronopotentiometrie*, da die Bestimmung der Übergangszeit erfahrungsgemäß oft schwierig ist, wenn die $E_{1/4}$-Werte sehr eng benachbart oder nahe beim Zersetzungspotential des Leitsalzes liegen (geringe Stromdichte!). Hinzu kommt, daß sich bei Analyse verdünnter Lösungen durch Chronopotentiometrie nicht einfach auf Kontrollaufnahmen an Blindproben beziehen läßt. — Als Meßzelle (100 ml) dient ein Lucite-Zylinder von 7,5 cm Weite, in dessen Boden zwei Aussparungen von 1,9 cm Weite gebohrt sind,

zur Aufnahme der beiden Quecksilberelektroden (je 2—3 ml, etwa 3,3 cm^2 Oberfläche), sofern nicht Platinelektroden (1 cm^2 Folie zu einem Draht gerollt und in Glas eingeschmolzen) verwendet werden. Die Kalomelbezugs- und die Kalomelhilfselektrode sind über Glasfritten verbunden. Als Stromquelle für konstanten Strom dienen Batterien, die Ableitung wird mittels Sargent-Malmstadt-Titrator bestimmt und registriert (Varian- oder Bristol-Schreiber). Es wird stets mit Stickstoff begast (15 min) und vor Einschalten der Elektrolyse 1 min abgewartet. Gearbeitet wird entweder mit zwei Elektroden (Arbeits- und Hilfselektrode) und *einer* Stromquelle oder es werden zwei Kreise mit konstantem Strom versorgt (Arbeitselektroden ein Pol, Hilfselektrode gemeinsamer zweiter Pol), es wird dann also derivativ mit drei Elektroden gearbeitet. Probeaufnahmen an $1-5 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen von *Ni*, *Cd* und *Pb* in 0,1 m Kaliumnitratlösung ($3{,}2 \cdot 10^{-4}$ A/cm) liefern ausgezeichnete Proportionalität der Konzentration gegen $\tau^1/_2$. Eine automatische Titration in dieser Anordnung läßt sich jedoch nur bei ausgesprochen starker Anzeige der 1. Ableitung ausführen, vornehmlich bei Anwesenheit nur eines Metalls und bei niedrigem Grundstrom.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1062—1065 (1959). Univ. of Calif., Radiation Lab., Livermore, Calif. (USA). K. Cruse

Eine einheitliche Gestaltung der analytischen und mikrochemischen Methoden fordert F. L. Hahn[1]. Verf. erörtert die Notwendigkeit vergleichbarer und einheitlicher Maßverfahren für die Ermittlung der Zusammensetzung und des Reinheitsgrades insbesondere der pharmazeutischen und der Industrieprodukte. Die Schwierigkeiten, die sich durch den technischen Fortschritt, die verschiedenen möglichen Methoden und die Kosten für Meßgeräte und Laboratoriumsausstattungen ergeben, werden diskutiert. Es wird betont, daß die Anwendung einheitlicher Ausdrücke, Formelzeichen und Symbole außerordentlich wichtig ist.

[1] Ciencia (México) **19**, 7—12 (1959). Escuela Ciencias Quim. U.N.A.M. México D.F. Irmgard Pfitzer

Einen Überblick über die qualitative Mikroanalyse und chemische Mikroskopie gibt H. Waldmann[1]. Verf. bespricht die Überlegungen, welche zur Entwicklung hochempfindlicher selektiver und spezifischer Nachweisreaktionen dienen und erläutert sie an Beispielen von anorganischen und organischen Anwendungen. Die Probleme der mikroskopischen Mikrochemie werden an Untersuchungen aus der *Histochemie* dargestellt. Für die meisten *anorganischen Ionen* gibt es heute zuverlässige mikrochemische Nachweisverfahren, sowohl für die Bearbeitung kleinster Substanzmengen als auch zur Prüfung auf Spurenelemente. Für die Probleme der organischen Chemie stehen ebenfalls eine Reihe interessanter Verfahren zur Verfügung und weitere vielversprechende Ansätze sind vorhanden. Die Möglichkeiten einer Weiterentwicklung der qualitativen Mikroanalyse zeichnen sich nach drei Richtungen hin ab: Verfeinerung der Arbeitstechnik, Ausarbeitung neuer Nachweisreaktionen und Anwendung der Tüpfeltechnik auf spezielle Fragestellungen der täglichen Laboratoriums- und Betriebspraxis.

[1] Chimia (Aarau) **13**, 224—230 (1959). F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel (Schweiz). H. Garschagen

Zur Trennung und colorimetrischen Bestimmung farbloser anorganischer Anionen führt L. Ducret[1] sie mit Hilfe gefärbter organischer Kationen in gefärbte Salze über und extrahiert diese mit einem geeigneten Lösungsmittel. Es kommen zwei Gruppen von Kationen in Frage: 1. Die Komplexe, die aus zweiwertigen Metallen, wie Fe^{2+}, Co^{2+} und Cu^{2+}, mit *o-Phenanthrolin* und seinen Derivaten (*Bathophenanthrolin*, *Neocuproin*, *Bathocuproin*, *2-2'-Dichinolin* und *α-α'-Dipyridyl*)

entstehen. — 2. Die Kationen basischer Farbstoffe, z. B. *Methylenblau*, *Rhodamin B*, *Benzylidenrhodanin*, *p-Nitrosodimethylanilin*, *Methylviolett* und *Brillantgrün*.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 565—567 (1959). École Nat. Ind. Agric. Aliment., Paris (Frankreich). G. Denk

Eine Methode zur Untersuchung der Zusammensetzung binärer Systeme organischer Lösungsmittel durch physikalische Titration mit Wasser ohne Trübungsindicatoren beschreibt S. I. Spiridonova[1]. Das Verfahren ist anwendbar, wenn eine der beiden Komponenten in Wasser wenig löslich ist, während sich die andere in jedem Verhältnis mit Wasser mischt. Der Endpunkt der Titration ist an der auftretenden Trübung kenntlich. Die Systeme *Äthylalkohol-Isoamylalkohol* und *Dioxan-Isoamylalkohol* wurden untersucht. Zwischen der bei der Titration verbrauchten Wassermenge und der Konzentration von Isoamylalkohol besteht eine hyperbolische Abhängigkeit. Eine geradlinige Eichkurve erhält man, indem auf die Abszisse der Verdünnungsgrad n der konzentrierten Ausgangslösung aufgetragen wird ($n = c/x$; c Anfangskonzentration, x Konzentration nach Verdünnung). Dadurch wird die Bestimmung wesentlich vereinfacht und kann mit nur zwei Eichlösungen durchgeführt werden. Auf Grund der Gleichung der Geraden erhält man: $x = c\,(V_2 - V_1)/(V_2 + V - 2\,V_1)$ (x ist die zu bestimmende Konzentration, V das ihr entsprechende Wasservolumen; c und $c/2$ sind die Konzentrationen der Eichlösungen, V_1 und V_2 die entsprechenden Verbrauche an Wasser). — *Ausführung.* Die äthanolische Eichlösung enthält 30 Vol-% Isoamylalkohol. Durch Verdünnung eines Teils dieser Lösung mit der gleichen Menge Äthylalkohol erhält man die zweite 15 vol-%ige Eichlösung (das geradlinige Intervall der Kurve). 2 ml von den Eichlösungen werden mit je 2 ml Wasser versetzt, geschüttelt und 2—3 Proben von je 1 ml für die Titration entnommen. Bei der Titration wird die Lösung im Wasserbad temperiert und das Wasser aus einer Mikrobürette bis zur bleibenden Trübung dazugegeben. Dasselbe Verfahren wird bei der Prüflösung angewandt und ihre Konzentration nach der oben angeführten Gleichung berechnet. Die relativen Fehler schwanken zwischen −1,2 und + 0,8%. Bei Gehalten über 30 Vol-% Isoamylalkohol wird mit gleicher Menge Äthylalkohol verdünnt; bei Gehalten unter 15 Vol-% wird die gleiche Menge der konz. Eichlösung hinzugefügt und die Titration wiederholt. Bei dem System Dioxan-Isoamylalkohol werden die Eichlösungen von 50 und 25% Isoamylalkohol verwendet; für die Titration wird je 1 ml entnommen; dann verfährt man weiter wie oben angegeben. Die relativen Fehler schwanken hier zwischen — 1,00 und — 1,8%.

[1] Ž. prikl. Chim. **32**, 1268—1274 (1959). [Russisch]. Zootechn.-veterinär. Inst. Saratov (UdSSR.) Damjana Vukanović

Für differential-thermoanalytische Untersuchungen im Temperaturbereich von 20—300° C benutzen J. M. Pakulak jr. und G. W. Leonard[1] Thermistoren (Western Electric, Type 14 A). Dieser Temperaturbereich ist besonders zur Untersuchung des thermischen Verhaltens von organischen Verbindungen von Interesse. Der eine Thermistor befindet sich in der Probe, der andere in einem inerten Bezugsmaterial (Aluminiumoxyd); die auftretende Wärmedifferenz wird mit der üblichen Wheatstoneschen Brückenschaltung gemessen. Für eine bessere lineare Anzeige des Meßinstrumentes ist bei beiden Thermistoren im Nebenschluß je ein Widerstand von 2000 Ω angebracht. Der andere apparative Aufbau — Aluminiumblock, Isolierung, Heizung — entspricht völlig der bekannten Anordnung für differentialthermoanalytische Untersuchungen. Zur Überprüfung der Apparatur wurden zunächst Thermogramme von Kupfersulfatpentahydrat und Kobaltchloridhexahydrat aufgenommen. Die Ergebnisse sind innerhalb ± 5° C reproduzierbar. Die Thermogramme von Cellulose und Celluloseacetat verlaufen bis 200° C linear, d. h.

diese Verbindungen ergeben in diesem Bereich weder eine endotherme noch exotherme Reaktion. Cellulosenitrate zersetzen sich bei 180° C; diese Reaktion wird durch eine stark exotherme Reaktion im Thermogramm angezeigt. Pentaerythritderivate ergeben unterschiedliche Thermogramme; die Schmelzpunkte lassen sich durch endotherme Maxima erkennen. Die Tri- und Tetranitrate zerfallen unter stark exothermer Reaktion zwischen 160° und 190° C. Die Probenmenge betrug in allen Fällen 10—30 mg in 600 mg Aluminiumoxyd.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1037—1039 (1959). Naval Ordnance Test Stat., China Lake, Calif. (USA). H. Specker

Über neue Fluorescenz-Adsorptionsindicatoren berichtet J. Bognár[3] im Rahmen analytisch-chemischer Untersuchungen im UV-Licht[2]. Von den untersuchten Acridinderivaten ist besonders *Äthoxydiaminoacridinlactat* als Indicator bei der Titration von Halogenen und Rhodanid mit Silbernitrat geeignet. Die grüne Fluorescenz im UV-Licht der wäßrigen Lösung erlischt bei der Titration von Halogenen und erscheint im Endpunkt wieder. Am schärfsten ist der Endpunkt bei der Titration von bzw. mit Rhodanid. *Tripanrot* fluoresciert nur sehr schwach, aber durch Zugabe von 0,05 n Cer(IV)-sulfat bis zur Entfärbung, erhält man eine Indicatorlösung, welche im UV-Licht intensiv blau fluoresciert. Bei der Titration von Halogenen und Rhodanid mit Silbernitrat erlischt die Fluorescenz in Endpunkt plötzlich bzw. erscheint bei der umgekehrten Titration. *Lactoflavin* ist bei der Bestimmung von Rhodanid mit Silber bzw. Silber mit Rhodanid gut brauchbar, da die gelbgrüne Fluorescenz in Silberionen enthaltender Lösung erlischt. Zur Bestimmung der Halogene ist dieser Indicator nicht brauchbar. Die grüngelbe Fluorescenz von *Indigosolblau IBC* ist ebenfalls nur bei der Titration von Rhodanid anwendbar. *Aurazin* ist bei der Titration von Rhodanid bzw. Silber brauchbar, bei Silberüberschuß schlägt die grüne in orangerote Fluorescenz um. Halogene können so nicht bestimmt werden, weil die Fluorescenz während der Titration langsam verschwindet.

In einer weiteren Mitteilung untersucht J. Bognár[3] die *Ursache des Auftretens und Erlöschens der Fluorescenz* bei bekannten und von ihm eingeführten Farbstoffen. Die Untersuchungen erfolgen auf Grund des Verhaltens der Farbstoffe gegen Rhodanid- und Silberionen. Es spielen sich verschiedene Oberflächenvorgänge ab, welche Deformationseffekte hervorrufen: Salzbildung, Protonenwirkung, Komplexbildung usw. Bei den untersuchten Farbstoffen konnte die Wirkung von Hydroxoniumionen als Ursache der Fluorescenzänderung nicht nachgewiesen werden, die Farbstoffe werden im Sinne der Fajansschen Theorie an der positiv bzw. negativ geladenen Oberfläche des Niederschlags adsorbiert und bilden mit dem überschüssigen Eigenion Salze. So werden *Primulin*, *Thioflavin S*, *Magdalarot*, *Indigosolblau IBC*, *Lactoflavin*, *das Oxydationsprodukt von Tripanrot*, *Fluorescein*, *Eosin*, *Erythrosin*, *Dichlorfluorescein* und *Phloxin* an der durch überschüssige Silberionen positiv geladenen Oberfläche als Verbindung adsorbiert. *Tripaflavin*, *Äthoxydiaminoacridinlactat*, *Rhodamin 6 G*, *Aurazin* und *Chinin* bilden auf dem negativ geladenem Niederschlag Adsorptionsverbindungen.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **65**, 223—227 (1959) [Ungarisch]. (mit dtsch. Zus.fass.) Techn. Univ. f. Schwerind. Miskolc (Ungarn). — [2] 1. Mitteilung J. Bognár, Magyar Kémiai Folyóirat **65**, 123 (1959); vgl. diese Z. **172**, 208 (1960). — [3] Acta chim. Acad. Sci hung. **20**, 103 -112 (1959) u. Magyar Kémiai Folyóirat **65**, 227—235 (1959) [Ungarisch]. (mit dtsch. Zus.fass). J. Plank

Zur Bestimmung der relativen Löslichkeit schwer löslicher Verbindungen schlägt F. N. Kulaev[1] die Anwendung der Fällungspapierchromatographie vor: Das Filterpapier wird mit einer 1—4%igen Lösung eines Alkalisalzes des entsprechenden

Anions getränkt und dann getrocknet. Auf dieses so vorbereitete Papier gibt man 1 Tr. der etwa 0,1 n Probelösung und danach als Fließmittel 5 –6 Tr. Wasser und färbt nach Trocknen des Papiers mit entsprechenden Reagentien an. Die Breite der dabei auftretenden Zonen im Chromatogramm ergibt ein Maß für die relative Löslichkeit der gebildeten Salze. Verf. konnte nach dieser Methode die relative Löslichkeit der Silicate, Arsenite, Hydrogenphosphate, Chromate und Hexacyanoferrate(II) von Ag, Hg, Pb, Bi, Cu, Cd, Ni, Co, Fe, Mn, Zn, Al, Cr, Ba, Sr und Mg bestimmen.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 278 –282 (1959). [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Staatl. Pädagog. Inst., Gorki, UdSSR. H. Wunderlich

Die Bildungskonstanten der Acetylacetonate von Aluminium, Beryllium, Kupfer, Gallium, Hafnium, Eisen, Blei, Uran, Zirkonium und Zink berechnen A. Krishen und H. Freiser[1] aus Extraktionswerten. Ausgangspunkt der Berechnung ist die früher entwickelte Gleichung[2] $E/(100 - E) = D = (K_{Dc} \cdot K_i^n \cdot K_f [HR]_w^n)/(H^+) = K''/(H^+)^n$; ($E$ Prozent Metall in der organischen Phase; D Verteilungsverhältnis; K_{Dc} Verteilungskoeffizient; K_i Dissoziationskonstante des Reagenses; K_f Bildungskonstante des Chelates; $(HR)_w$ Konzentration des Reagenses in der wäßrigen Phase; n Ladung des Metallions). Diese Gleichung ergibt ausgezeichnete Werte, wenn das Reagens, wie im Falle des Oxins oder Dithizons, in Wasser wenig löslich und die Dissoziationskonstante sehr klein ist. Der Einfluß von geladenen Chelaten (MR^+) ist aber bei den Acetylacetonaten wegen der höheren Löslichkeit, der größeren Dissoziationskonstante und des kleineren Verteilungskoeffizienten nicht zu vernachlässigen. Es ergeben sich dann n Unbekannte für ein Kation mit der Ladung n, entsprechend den Bildungskonstanten K_1, K_2, ... K_n. Durch Entnehmen von D bei verschiedenen p_H-Werten aus der Extraktionskurve in Abhängigkeit vom p_H-Wert lassen sich n Gleichungen aufstellen und daraus die K-Werte berechnen. Ein Vergleich der so aus Extraktionswerten berechneten Bildungskonstanten mit den Werten, die potentiometrisch gewonnen wurden, ist sehr befriedigend.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 923—926 (1959). Univ. Pittsburgh, Pa. (USA). — [2] Krishen, A., u. H. Freiser: Analyt. Chemistry **29**, 288 (1957); vgl. diese Z. **157**, 373 (1957). H. Specker

Über die Färbung innerkomplexer und cyclischer Salze hat A. A. Nemodruk[1] ausführliche Betrachtungen angestellt. Auf Grund neuer Tatsachen wird versucht, die Hypothese der sogenannten innermolekularen Dissoziation von Kuznecov zu widerlegen und die Färbung innerkomplexer und cyclischer Salze durch Vorstellungen über die Polarisierbarkeit der chem. Bindung zu erklären. Es wird festgestellt, daß sich der Verlauf der Absorptionskurven der Lösungen cyclischer Salze wesentlich von dem der Ausgangsstoffe unterscheidet, obzwar eine visuelle Übereinstimmung vorliegt. Die Hypothese der innermolekularen Dissoziation fordert eine Übereinstimmung der Färbung der Komplexe und der kombinierten Färbung des Reagenses in alkalischem und saurem Medium oder der Färbung bei einem bestimmten p_H-Wert. Der Absorptionskurvenverlauf der Komplexe ist typisch für eine absorbierende Substanz, während die Kurven der Reagentien unter oben angegebenen Bedingungen immer zwei Maxima erkennen lassen. Die Abwesenheit der undissoziierten und der Ionenform des Reagenses in den Lösungen komplexer cyclischer Salze ist mit den Vorstellungen der innermolekularen Dissoziation nicht in Einklang zu bringen. Die Farben der cyclischen Salze in der Lösung und in festem Zustand stimmen in der Regel sehr gut überein, während die Färbung der freien Reagentien und ihrer cyclischen Salze sehr unterschiedlich voneinander sind, unabhängig davon, in welchem Zustand sie verglichen werden. Auch die Tatsache,

daß die Färbung metallhaltiger Farbstoffe in der Lösung, auf Fasern oder auf Papier und in festem Zustand bis auf wenige Ausnahmen immer dieselbe ist, steht im Widerspruch zu der Hypothese der innermolekularen Dissoziation, die verschiedene Färbungen verlangt. In einem cyclischen Salz wird das Metallion gleichzeitig an zwei funktionelle Gruppen durch Bindungen gebunden, die eine bestimmte Länge und Richtung im Raum einnehmen, so daß die Möglichkeit der innermolekularen Dissoziation ausscheidet. Die cyclischen Salze zeigen eine außergewöhnlich hohe Beständigkeit. Die erhöhte Reaktionsfähigkeit einiger organischer Stoffe mit Diazo- und Nitrosoverbindungen in der cyclischen Form wurde der innermolekularen Dissoziation zugeschrieben. Weil aber solche Reaktionen in alkalischem Medium, in dem derselbe Dissoziationsgrad angenommen wird, einen ganz anderen Verlauf nehmen, muß die Erklärung woanders gesucht werden. Die Theorie der Polarisierbarkeit der chemischen Bindung erklärt auch einige Tatsachen, bei denen die Hypothese der innermolekularen Dissoziation keine Anhaltspunkte bietet. Zum Beispiel sind Färbungsunterschiede einfacher Na- und K-Salze von o- und p-Nitrophenol durch die stärkere Polarisierung der K-Bindung eindeutig zu klären. Ebenfalls kann man durch die Vorstellungen der Polarisierbarkeit die übereinstimmende Verfärbung alkalischer Phenolphthaleinlösung und der festen Metallverbindung deuten: Die metallische Phenolphthaleinverbindung ist in festem Zustand derart stark polarisiert, daß sich ihre Färbung dem Farbton der dissoziierten alkalischen Phenolphthaleinlösung sehr nähert.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 260—271 (1959). [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Vernadsky-Inst. f. Geochem. u. anal. Chem., Akad. Wiss. UdSSR, Moskau. N. Kalat

Über die Gewinnung von Schwefelwasserstoff für analytische Zwecke aus einem Gemisch von Schwefel und Kohlenwasserstoffen berichten F. Gómez-Vigide und A. Lago-Hermida[1]. Es werden Untersuchungsreihen über das beste Mischungsverhältnis von Paraffin und Schwefelblüte durchgeführt und ebenso über den Zusatz von Begleit- bzw. Füllstoffen. Es wird empfohlen, zur Schwefelwasserstofferzeugung ein Gemisch von 2 Teilen Paraffin mit 1 Teil Schwefelblüte herzustellen und dann 1 Teil Kaolin zuzufügen, bis eine pastöse Masse entsteht, die dann zu Tabletten geformt werden kann. Unter Verschluß können diese Tabletten dann bis zum Gebrauch aufbewahrt werden. Die Gasentwicklung in dieser Masse beginnt bei 200° C, wird zwischen 250 und 500° C lebhafter und bei Erreichung von etwa 800° C ist die Reaktion praktisch beendet.

[1] Inform. Quim. analit. **13**, 61—67 (1959). Inst. „Alonso Barba", Santiago de Compostella (Spanien). Irmgard Pfitzer

Über die Verwendung von Natriumtetraphenyloborat (Kalignost) in der chemischen Analyse berichtet L. Buzás[1] in einer Übersicht an Hand von 110 Literaturhinweisen.

[1] Magyar Kémikusok Lapja **14**, 251—257 (1959) [Ungarisch]. Techn. Univ. Budapest (Ungarn). J. Plank

Über eine spektrophotometrische Untersuchung des analytischen Reagenses 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) und seines Kupferchelates berichten B. F. Pease und M. B. Williams[1]. PAN ist ein Säure-Base-Indicator, der in 3 verschiedenen Formen auftritt, rot im stark alkalischen Bereich (Umschlag bei p_H 12,2), gelb im neutralen Gebiet und gelbgrün im stark sauren Gebiet (Umschlag bei p_H 1,8—2,0). Die Absorptionsspektren dieser Formen werden in Wasser und 20%iger Dioxanlösung gemessen. PAN ist bei p_H 1—2 sehr löslich, bildet bei p_H 3 eine kolloide Suspension und später die unlösliche neutrale Form durch Abgabe eines Protons ($H_2KE^+ \rightleftharpoons HKE + H^+$) und oberhalb p_H 12,2 durch Dissoziation

eine lösliche alkalische Form ($HKE \rightleftharpoons KE^- + H^+$). In 20%iger Dioxanlösung ergeben sich die Dissoziationskonstanten der sauren Form zu $1{,}26 \cdot 10^{-2}$ und der alkalischen Form zu $6 \cdot 10^{-13}$. Das Absorptionsspektrum des Cu-PAN-Chelats wird bei p_H 5,0 in 20%iger Dioxanlösung gemessen. Bei $p_H \leqq 8$ liegt ein 1:1-Komplex vor, wie mit Hilfe der Jobschen Methode nachgewiesen wird. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $HKE + Cu^{2+} \rightleftharpoons CuKE^+ + H^+$ beträgt $6{,}4 \cdot 10^3$ und die Stabilitätskonstante des Chelats etwa 10^{16}.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1044–1047 (1959). State Coll., Corvallis, Ore. (USA).

Hildegard Pluskal

II. Analyse anorganischer Stoffe

Zur quantitativen Bestimmung von Natrium eignet sich nach den Untersuchungen von W. Reeve[1] die Fällung mit α-Methoxyphenylessigsäure. — *Arbeitsweise.* Die Probe mit etwa 2 mval Natrium wird in ein 25 ml-Erlenmeyer-Kölbchen eingewogen, in 3,0 ml Wasser gelöst und mit 6 n Kalilauge oder Salzsäure gegen Methylorange neutralisiert. Nun versetzt man mit 10,0 ml Reagenslösung (siehe unten) und läßt $^1/_2$ Std bei 25–30° C stehen (bei Anwesenheit von Schwermetallen und Calcium, Strontium oder Barium setzt man je mval weitere 5 ml Reagenslösung zu). Das schwerlösliche saure Natriumsalz beginnt sich auszuscheiden. Nach dem Stehen über Nacht bei 0–2° C wird filtriert und 3mal mit insgesamt 15 ml Aceton gewaschen. Der Niederschlag wird mit 75 ml heißem Wasser aus dem Trichter herausgelöst und nach dem Abkühlen nach Zugabe von 20 Tr. Phenolphthaleinlösung (Endpunkt bei p_H 7,8) mit 0,05 n Natronlauge titriert (bei Anwesenheit von Ammonium-, Magnesium- und Schwermetallsalzen Chlorphenolrot als Indicator). Ein Äquivalent Lauge entspricht einem Äquivalent Natrium. Wegen der geringen Löslichkeit des Niederschlages ist eine Korrektur erforderlich; der Zahlenwert beträgt +1,5 mg und ist relativ konstant für viele verschiedene Salzgemische. Bei der Verwendung von Korrekturfaktoren wird der Zeitbedarf für eine Analyse weniger als 1 Std. Die mitgeteilten Ergebnisse sind gut. Die Standardabweichung von 5 Bestimmungen beträgt $\pm$ 0,5%. Die Genauigkeit hängt allerdings stark vom Korrekturfaktor ab, der jeweils gesondert zu bestimmen ist und seinerseits von den noch anwesenden Ionen abhängt. Störungen durch mitgefällte saure Salze treten nicht auf. Die Bildung neutraler Salze (vor allem mit Ca, Cu und Ag) oder löslicher Komplexe verbraucht Reagens und läßt sich durch Zugabe größerer Reagensmengen kompensieren. Eine weitere mögliche Störquelle ist die Bildung eines neutralen Natriumsalzes, die sich im wesentlichen in sulfathaltigen Lösungen zeigt. Der Fehler bei reiner Natriumsulfatlösung übersteigt aber nicht 6% und läßt sich mit Hilfe eines eigenen Korrekturfaktors sogar völlig eliminieren. Wegen vieler weiterer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. — *Reagenslösung.* a) Eine alkoholische Lösung von α-Methoxyphenylessigsäure wird mit 10%iger Tetramethylammoniumhydroxydlösung partiell so neutralisiert, daß die Lösung 70 Vol-% Alkohol enthält sowie 0,5 n an freier Säure und 0,3 n an Tetramethylammonium-α-methoxyphenylacetat ist. b) Man gibt eine gesättigte, alkoholische Lösung von Natriumhydroxyd zu einer äquivalenten Menge Tetramethylammoniumchlorid, das in möglichst wenig Alkohol von 50° C gelöst ist. Natriumchlorid wird abfiltriert und ein Anteil des Filtrats, entsprechend 0,35 Mol Tetramethylammoniumhydroxyd, mit Alkohol auf 500 ml verdünnt. Dann werden 190 ml Wasser und 150 g α-Methoxyphenylessigsäure zugesetzt. Nach dreistündigem Rühren wird vom NaCl abgetrennt und das Verhältnis Tetramethylammoniumsalz zu freier Säure durch Zugabe weiterer Säure auf 32/51 eingestellt, mit 75%igem Alkohol soweit verdünnt, bis die Lösung 0,51 n an freier Säure ist und zur völligen Abscheidung des sauren Natriumsalzes über Nacht

bei 0° C gerührt. Der Na-Gehalt der Reagenslösung liegt unter 0,1 mg/10 ml. — Bei der Herstellung nach (a) ist das Reagens meist mit Kieselsäure verunreinigt, die im Laufe einiger Wochen ausfällt und abfiltriert werden muß.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1066—1068 (1959). Univ. College Park, Md. (USA).
E. Bankmann

Kupfer. Nach V.N.Tolmačev und A. Ja.Tulčinskaja[1] bildet das Natriumsalz der 2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfosäure (Nitroso-N-salz) mit Kupferionen zwei komplexe Ionen: CuR^+ bei p_H 2—5 und CuR^-_3 bei $p_H > 6$. Von beiden Komplexen und den entsprechenden Nickelverbindungen werden die Extinktionskurven aufgenommen und die Instabilitätskonstanten berechnet. Die Kupferkomplexe sind stabiler als die Nickelkomplexe; die Komplexe CuR^-_3 und NiR^-_3 sind beide genügend stabil, um auf Grund des unterschiedlichen Verlaufes ihrer Extinktionskurven (Maxima bei 500 bzw. 450 mμ) eine spektrophotometrische Methode zur *Bestimmung von Kupfer und Nickel nebeneinander* zu entwickeln.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 272—277 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Staatl. Gorki-Univ. Charkov (UdSSR). Lydia Killer

Silber. Radiochemische Analysenmethoden unter Verwendung von ^{110}Ag benutzen G. H. Faye und W. R. Inman[1], um die *pyrochemische Analyse von Silber* zu überprüfen und die Verluste während des Schmelz- und Treibprozesses zu ermitteln. Dabei wird festgestellt, daß auch unter günstigen Bedingungen der Fehler bei der Kuppellation nicht unter 2% herabgedrückt werden kann. Die Durchführung der Untersuchungen ist im Original genau beschrieben.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1072—1076 (1959). Dep. Mines Techn. Survey, Mines Branch, Ottawa (Canada). R. Hönigschmid-Grossich

Ein neuer Tüpfelnachweis für Gold, den B. Sen[1] beschreibt, beruht auf der Bildung eines orangegelben Chelats von Gold(III) mit *Phenyl-α-pyridylketoxim.* Die Nachweisgrenze beträgt 1 μg Au, bzw. in Chloroform 0,5 μg Au und nach Extraktion aus wäßriger ÄDTA-Lösung 2,5 μg Au. Zum Nachweis neben störenden Pt-Metallen wird der Komplex mit Chloroform extrahiert. Zum Nachweis neben störendem Cu^{II}, Ni^{II} und Co^{II} wird Au aus ÄDTA-haltiger Lösung extrahiert. — *Arbeitsweise. Nachweis ohne Störelemente.* Man behandelt 1 Tr. saure oder neutrale Substanzlösung auf einer Tüpfelplatte mit 1 Tr. 1%iger Phenyl-α-pyridylketoximlösung in 95%igem Alkohol und bei sehr stark saurer Lösung mit einigen Tropfen 0,5 m Na_2CO_3-Lösung. Eine Gelbfärbung zeigt Au an. *Nachweis bei Gegenwart der Platinmetalle.* Man versetzt 1 Tr. Substanzlösung in einem 5 ml-Reagensglas mit 1 Tr. Reagenslösung, 10 Tr. Wasser und 0,5—1 ml Chloroform, vermischt gut mit einer Extraktionspipette und beobachtet 1 Tr. der Chloroformlösung auf einer Tüpfelplatte. Bei Gegenwart von Au erscheint die Chloroformschicht gelb. *Nachweis bei Gegenwart von Cu, Ni und Co.* Man behandelt 1 Tr. Substanzlösung in einem 5 ml-Reagensglas mit 10 Tr. 0,1 m ÄDTA-Lösung, 1 Tr. Reagenslösung und 0,5—1 ml Chloroform, vermischt gut und beobachtet die Färbung der Chloroformschicht wie oben.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 513—515. Univ. Baton Rouge, La. (USA).
Hildegard Pluskal

Die Spurenbestimmung von Gold in Gegenwart von Platin durch Extraktion mit organischen Lösungsmitteln ist im Zusammenhang mit allgemeinen Betrachtungen über die *analytische Auswertung von Extraktionen anionischer Metallkomplexe*[1] mit basischen Farbstoffen Gegenstand einer Untersuchung von L. Ducret und

H. Maurel[2]. Die Bestimmung beruht auf der Extraktion des Anions Tetrachloroaurat mit dem Kation des basischen Farbstoffes Methylviolett HB^+ mit Trichloräthylen:

$$\underset{\text{(Wasser)}}{Au\,Cl^-_4} + HB^+ \rightleftharpoons \underset{\text{(Trichloräthylen)}}{(Au\,Cl_4\,HB)}$$

Der Farbstoff selbst wird nicht extrahiert. Im p_H-Bereich von 0,8—1,1 wird aus salzsaurer Lösung das Tetrachloroaurataddukt quantitativ extrahiert ($\varepsilon_{600\,m\mu} = 115000$ [$1 \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$]). Das Beersche Gesetz ist von 0—20 μg Au in 15 ml Lösungsmittel erfüllt. Zur *Aufstellung der Eichgeraden und Durchführung der Bestimmung fügt* man zu 10 ml der Ausgangslösung ($p_H \sim 1$) 3 ml 0,2 n Salzsäure und 3 ml wäßrige Methylviolettlösung (0,4 g/l) und 15 ml gereinigtes Trichloräthylen. Nach 3 min kräftigem Schütteln wird die Extinktion der organischen Phase gegen den Extrakt einer gleichartig behandelten Blindprobe bei 600 mμ gemessen. In Gegenwart von Platin wird aus 1 n Salzsäure extrahiert. Die Extraktion ist dann nicht mehr quantitativ; die Meßwerte sind aber unter genauer Einhaltung der äußeren Bedingungen gut reproduzierbar. Die unter diesen Bedingungen aufgestellte Eichgerade verläuft linear. Alle Kationen, die leicht anionische Chlorokomplexe bilden, stören die Bestimmung, ebenso stören Nitrationen bereits in kleineren Konzentrationen. Die Arbeit enthält weiterhin allgemeine Betrachtungen über die Extraktion von anionischen Komplexen mit basischen Farbstoffen.

[1] Siehe dazu Ducret, L., u. Mitarb.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 79, 86, 91 (1959); vgl. diese Z. **173**, 424, 437 (1960). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 74—79 (1959). École Nat. des Ind. Agric. et Alimentaires, Paris (Frankreich).

H. Specker

Der Nachweis von Barium und Strontium in unlöslichen Sulfaten wird von P. Luis[1] durch Aufschluß mit Perchlorsäure und Jodid, Extraktion der Perchlorate mit Aceton und Nachweis mit Hilfe einer Rhodizonat-Tüpfelprobe, wenn nötig unter Zuhilfenahme eines einfachen Trennungsverfahrens durchgeführt. Die Nachweisgrenze beträgt 0,002 μg $BaSO_4$ und 0,01 μg $SrSO_4$. In Mischungen kann 1 Teil Ba neben 250 Teilen Sr und 1 Teil Sr neben 200 Teilen Ba gefunden werden. — *Arbeitsweise. Aufschluß und Extraktion.* In einem Glaslöffel oder Mikrotiegel behandelt man 0,5 mg Sulfat, das kein Pb enthalten darf, mit 25—30 μl 12,5%iger KJ-Lösung und 75 μl 60%iger Perchlorsäure, erwärmt 2—3 cm oberhalb einer Mikroflamme und nach Auftreten von Joddämpfen und weißen Perchlorsäuredämpfen unter Bewegung in der Flamme, bis alle Perchlorsäure zerfallen ist. Nach dem Abkühlen wiederholt man die Behandlung und beachtet den völligen Zerfall der Perchlorsäure. Man extrahiert den Rückstand mit 70 μl und notfalls weiteren 50 μl Aceton und nimmt den Extrakt mit einer Capillarpipette auf. — *Vorläufiger Nachweis.* Man erzeugt mit frisch bereiteter gesätt. Na-Rhodizonatlösung einen Tüpfelfleck von 3—4 mm Durchmesser und läßt von der Mitte aus so viel Acetonextrakt in den Fleck laufen, daß der Rand des Rhodizonatfleckes nicht erreicht wird. Ein roter Fleck zeigt Sr oder Ba an. Liegt keine oder nur eine schwache Färbung vor, dann trocknet man den Extraktfleck ein und gibt neuen Extrakt hinzu, bis maximal $^1/_3$ des Extrakts aufgetragen ist. Man behandelt den roten Fleck mit einigen kleinen Tropfen Oxalatreagens, das aus 100 ml gesätt. Na-Oxalatlösung und 5 ml konz. Ammoniak hergestellt ist. Bleibt der Fleck rot, dann ist Ba bestimmt und Sr vielleicht vorhanden. Wird der Fleck farblos oder bräunlich gelb, dann ist Sr bestimmt und Ba vielleicht vorhanden. Tritt eine leichte Aufhellung ein, dann sind beide anwesend. — *Nachweis des geringeren Bestandteils.* Man extrahiert den oben erhaltenen Schmelzkuchen mit weiteren 3 Anteilen 50—70 μl Aceton, dampft alle Extrakte in einem Zentrifugenröhrchen mit Hilfe eines Luftstromes und zuletzt auf

dem Dampfbad zur Trockne ein, behandelt den Rückstand mit 50—70 µl Wasser und 10—15 µl Chromatreagens (4 g CrO_3 in 20—30 ml Wasser und 12 g *neutrales* CH_3COONH_4 in 50 ml Wasser werden vermischt und auf 100 ml verdünnt), läßt 2—3 min stehen, zentrifugiert und erhält bei Gegenwart von $\geqq 1$ µg Ba neben 250 µg Sr an der Spitze einen gelben Niederschlag. Zum Nachweis von Sr füllt man die gelbe Lösung über dem $BaCrO_4$-Niederschlag in ein 2. Zentrifugenröhrchen, behandelt mit 20—25 µl Ammoniumcarbonatreagens [4 m Ammoniaklösung mit $(NH_4)_2CO_3$ gesättigt] und etwa 50 µl Aceton, läßt einige Minuten stehen und zentrifugiert. Da ein weißer Niederschlag auch $CaCO_3$ enthalten kann, wäscht man diesen mit 50 µl einer Mischung gleicher Volumina Aceton und Wasser, behandelt mit 50 µl 0,1 m Essigsäure, rührt, zentrifugiert, überführt in einen Mikrolöffel, versetzt mit einigen Mikrolitern Perchlorsäure, dampft vollständig zur Trockne ein, nimmt mit 50 µl Aceton auf und führt den Rhodizonattest durch. Notfalls überprüft man mit einer Blindprobe aus Sr-freiem Ba.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 536—540. Univ. Buenos Aires (Argentinien).

Hildegard Pluskal

Zink. Die *Verwendung von Äthylendiamintetraacetat zur Eliminierung von Störungen bei der Zinktitration mit Kaliumhexacyanoferrat(II)* und elektrischer Endpunktsanzeige untersuchen D. G. Davis und H. T. McLendon[1]. Nach J. J. Lingane und A. M. Hartley[2] ist für genaue Ergebnisse ein p_H-Wert zwischen 1 und 3 erforderlich. In Gegenwart von ÄDTA werden jedoch nur bei p_H 2,0—2,1 einwandfreie Werte erhalten. Dabei darf das Molverhältnis von überschüssigem ÄDTA zu Zink den Wert 0,6 nicht übersteigen. — *Ausführung.* Zur Probelösung mit etwa 150 mg Zn (mit verschiedenen Mengen der normalerweise störenden Elemente) fügt man 0,1 m ÄDTA-Lösung (Tetranatriumsalz) zu, stellt den p_H-Wert auf 2,1 ± 0,05 ein und versetzt mit 10 Tr. frischer, 1%iger Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung. Nach dem Verdünnen auf etwa 100 ml mit Wasser wird unter Rühren amperometrisch titriert (zwei Platin-Indicatorelektroden, 0,1 Volt). Die Störungen durch Eisen(III), Nickel und Blei lassen sich so erfolgreich ausschalten, dagegen gelingt die Maskierung von Kupfer, Kobalt, Cadmium und Mangan nicht. Aluminium, Magnesium, Chlorid und Sulfat haben keinen Einfluß. Die Zinktitration in *Kupfer-Zinklegierungen* wird möglich, wenn man nach Zugabe von 25 ml gesätt. Hydrazinsulfatlösung im Stickstoffstrom bei p_H 2,1 titriert [kein Zusatz von Hexacyanoferrat(III); eine Pt-Indicatorelektrode, + 0,25 Volt gegen die gesätt. Kalomelelektrode]. Doch erhält man nur dann gute Resultate, wenn die Kupfermenge wesentlich kleiner als der Zinkgehalt ist. Im anderen Fall wird empfohlen, das Kupfer elektrolytisch abzutrennen und/oder zu bestimmen und dann erst das beschriebene Verfahren anzuwenden.

[1] Talanta (London) **2**, 124—127 (1959). Inst. Technol., Atlanta, Ga. (USA). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 475 (1954); vgl. diese Z. **147**, 76 (1955).

E. Bankmann

Die Trennung des Zinks von anderen Elementen führen M. Hisada und K. Kashikawa[1] mit Hilfe von *Anionenaustauschern* in salzsaurer Lösung durch. Zink wird an Amberlite IRA-410 aus 0,12 n Salzsäure, die im Liter 100 g Natriumchlorid enthält, gut gebunden, und es wird durch 1 n Ammoniak, dem je Liter 20 g Ammoniumchlorid zugesetzt sind, quantitativ eluiert. Begleitmetalle, wie Eisen, Kupfer, Mangan, Aluminium und Erdalkalimetalle, werden aus der angegebenen salzsauren Lösung nicht gebunden. Blei wird vom Austauscher festgehalten, kann aber auf gewöhnliche Weise entfernt werden (?, d. Ref.). Die Zinkbestimmung erfolgt komplexometrisch, wobei weniger als 50 mg Cadmium nicht stören, wenn eine kleine

Menge Natriumdiäthyldithiocarbaminat zugesetzt wird. Das in 4—5 Std ausführbare Verfahren liefert in weitem Bereich gute Werte.

[1] Jap. Analyst **8**, 235—239 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Akenobe Mine Mitsubishi Metal Mining Co., Ltd. (Japan). R. KLEMENT

Borsäure. *Die direkte thermometrische Titration von Borsäure* mit Standardnatronlauge behandelt eine Arbeit von F. J. MILLER und P. F. THOMASON[1]. Die benutzte apparative Ausrüstung (Thermistor mit Brown-Elektronik-Schreiber an Stelle eines Beckmann-Thermometers) entspricht im wesentlichen der von H. W. LINDE, L. B. ROGERS und D. N. HUME[2] sowie von J. JORDAN und T. G. ALLEMAN[3]. — *Ausführung.* In einem Polyäthylenbecher bringt man die Probelösung mit Wasser auf 5,00 ml und titriert nach erfolgtem Nullabgleich der Meßbrücke mit Natronlauge aus einer „Greiner"-Mikrokolbenbürette. Aus der aufgezeichneten Titrationskurve erhält man mit Hilfe eines Eichfaktors, der die Milliäquivalente NaOH je Einheit des Papiervorschubs angibt (erhalten mit Standardsalzsäure) die Analysenresultate. Die Ergebnisse sind gut. Die Standardabweichung bei 10 Bestimmungen von 3 ml 0,102 n Borsäure mit 1,000 n NaOH-Lösung beträgt $\pm$ 1,19%. Die Bestimmung ist auch neben starken Säuren wie Schwefel- und Salzsäure ausführbar, wobei zuerst die starke Säure quantitativ erfaßt wird. Die Zugabe von Mannit bringt besser erkennbare Anfangs- und Endpunkte, ist aber nicht unbedingt erforderlich.

[1] Talanta (London) **2**, 109—114 (1959). Oak Ridge Nat. Lab., Tenn. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **25**, 404 (1953). — [3] Analyt. Chemistry **29**, 9 (1957); vgl. diese Z. **159**, 129 (1957/58). E. BANKMANN

Eine verbesserte Methode zur Borsäurebestimmung, die R. WICKBOLD und F. NAGEL[1] vorschlagen, beruht auf der Bildung und Verbrennung von Borsäuremethylester in der Knallgasflamme zu B_2O_3, das in einer alkalischen Vorlage gesammelt und als Mannitoborsäure titriert wird. Als Apparatur dient ein Saugbrenner, der eine Kombination von Flüssigkeitszerstäuber und Knallgasbrenner darstellt. Die Lösung wird aus einem mit Tropftrichter und N_2-Zufuhr versehenen Destillationskolben, in dem der Ester erzeugt wird, angesaugt und die B_2O_3-haltigen Flammengase in einer mit verd. Natronlauge gefüllten Vorlage absorbiert. Die Bestimmung wurde auch auf *organisch gebundenes Bor* und *Bor in Gläsern* und *Waschmitteln* angewendet. Die Durchführung dauert 45—60 min. Die Ergebnisse sind im allgemeinen recht gut. — *Arbeitsweise.* Man erwärmt die Substanz in dem an die Apparatur angeschlossenen Reaktionskolben zur Entfernung von Wasser mit konz. Schwefelsäure, während die Knallgasflamme bereits brennt. Ein mäßiger Stickstoffstrom treibt das Wasser heraus. Nach dem Auftreten der ersten SO_3-Nebel läßt man einige Minuten abkühlen und gibt Methanol aus dem Tropftrichter hinzu, wobei sich die Flamme intensiv grün färbt. Die Flamme soll nicht mehr als die Hälfte des Flammenraumes einnehmen. Nach Beendigung der ersten lebhaften Reaktion gibt man den Rest von 50 ml Methanol dazu, erwärmt mit einem auf 70° C gehaltenen Wasserbad und destilliert den Borsäuremethylester und Methanol im N_2-Strom durch die Flamme. Nach Abklingen der Grünfärbung in der Flamme destilliert man noch einige Minuten. Dann läßt man die mit verd. Natronlauge gefüllte Vorlage in einen Titrierkolben ab, spült den Flammenraum der Apparatur mit Wasser aus und säuert die Lösung gegen Methylrot mit Salzsäure eben gerade an. Dann kocht man 10—15 min, um CO_2 und SO_2 zu vertreiben, neutralisiert genau (Umschlag nach Gelb), versetzt mit Mannit und titriert mit 0,1 n carbonatfreier Natronlauge auf Phenolphthaleinumschlag.

[1] Angew. Chem. **71**, 405—406 (1959). Chem. Werke Hüls A.G., Marl.
HILDEGARD PLUSKAL

Eine Untersuchung über die Chemie des Scandiums wurde von B. C. Purkayastha und V. R. P. Verneker[1] durch Vergleich der Mitfällung des ^{46}Sc, ^{91}Y, ^{152}Eu und ^{154}Eu mit $Fe_2(SO_4)_3$ durchgeführt. Eine 2 *n* $Fe_2(SO_4)_3$-Lösung in Schwefelsäure wurde mit den Radioisotopen und tropfenweise mit Eisessig der gleichen Temperatur versetzt, bis ein Teil des $Fe_2(SO_4)_3$ gefällt war. Nach einigen Minuten Rühren wurde filtriert und analysiert. Sc wird in Form von Mischkristallen mitgefällt. Die Absorption des Eu und Y dagegen entspricht weitgehend der Adsorptionsisotherme von Freundlich. Es wird daraus der Schluß gezogen, daß Sc der Eisenfamilie näher verwandt ist als den Seltenen Erden.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 814—815 (1959). Inst. of Nuclear Physics, Calcutta (Indien). Hildegard Pluskal

Seltene Erden. W. W. Wendlandt[1] berichtet über eine Untersuchung der thermischen Zersetzung der *Kupferron- und Neokupferronkomplexe von Europium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium und Ytterbium* auf der bereits beschriebenen Thermowaage[2]. Unter den gleichen Bedingungen wie die leichten Seltenen Erdmetalle[3] werden auch die genannten schwereren Erdmetalle mit Kupferron (Ammoniumsalz von N-Nitrosphenylhydroxylamin) und Neokupferron (Ammoniumsalz von N-Nitrosonaphthylhydroxylamin) gefällt. Vor der thermischen Untersuchung werden die Niederschläge 24 Std an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet. Sie entsprechen dann z. T. recht genau den Formeln $Me(Cup)_3$ bzw. $Me(Neocup)_3$. Ein Teil der Niederschläge enthält mitgefälltes Reagens. Die Verbindungen sind nicht hydratisiert, ihre Zersetzung unter Gewichtsverlust beginnt bereits bei 45—85° C. Es ist nicht möglich, die Komplexe für die quantitative Bestimmung bis zu konstantem Gewicht zu trocknen. Die Zersetzung geht ohne definierte Zwischenstufen weiter bis die Zusammensetzung der Oxyde für die Kupferronate bei 520° C (Yb) bis 610° C (Ho), für die Neokupferronate bei 445° C (Ho) bis 565° C (Tb) erreicht ist.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 116—120 (1959). Technol. College, Lubbock, Texas (USA). — [2] Wendlandt, W. W.: Analyt. Chemistry **30**, 56 (1958); vgl. diese Z. **165**, 133 (1959). — [3] Popov, A. I., u. W. W. Wendlandt: Analyt. Chemistry **26**, 883 (1954); W. W. Wendlandt, Analyt. Chemistry **27**, 1277 (1955); W. W. Wendlandt u. J. M. Bryant, Anal. chim. Acta **13**, 550 (1955); vgl. diese Z. **145**, 207 (1955); **150**, 227 (1956); **152**, 282 (1956). A. Kurtenacker

Die spektrometrische Bestimmung von kleinen Mengen Lanthan führen S. Shibata, F. Takeuchi und T. Matsumae[1] mit *Neothoron [2-o-Arsonophenylazo-2-(1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure)]* durch. Mit diesem Reagens bildet Lanthan einen 1:3-Komplex. Die Färbung dieses Komplexes ist 4 Std bei 20—30° C beständig. Das Beersche Gesetz ist bis zu 50 μg Lanthan erfüllt. Die Empfindlichkeit dieser Farbreaktion beträgt 0,008 μg La/cm^2 praktisch oder 0,0029 μg La/cm^2 nach der Definition von Sandell. Von den Anionen stören Citrat, Tartrat, Oxalat, Phosphat und Perchlorat auch in kleinen Mengen. Dagegen sind 400 μg Fluorid, sowie 50 mg Acetat, Sulfat, Chlorid und Nitrat als Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze noch zulässig. Al, Cu, Fe^{III}, Th, Ce und U stören, da sie selbst Komplexe mit Neothoron bilden. Verfahren zur Eliminierung der Störungen sollen später angegeben werden. — *Ausführung.* Die Lösung mit 10 μg La/ml wird im 25 ml-Meßkolben mit 5 ml Pufferlösung vom p_H 9 und 2 ml 0,1%iger, wäßriger Neothoronlösung versetzt. Man füllt mit Wasser auf und mißt die Absorption gegen eine Blindlösung. Verff. benutzen ein Hitachi EPV-II-Spektrophotometer mit 1 cm-Küvetten.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 177—181 (1959). Government Ind. Res. Inst., Nagoya (Japan). Margot Zimmermann

Thorium kann nach N. I. Vlodavec[1] durch Fällung mit Tannin aus 0,005 n salz- oder salpetersaurer Lösung von den Seltenen Erden getrennt werden. — *Arbeitsweise.* Die Lösung soll Th und die Seltenen Erden als Nitrate enthalten, Ce^{4+}, SO_4^{2-} und H_2O_2 dürfen nicht vorhanden sein. Die verdünnte Lösung neutralisiert man vorsichtig mit Ammoniak gegen Methylrot und gibt dann 1:4 verd. Salpetersäure bis zum Umschlag nach Rosa sowie für je 100 ml noch 3 Tr. als Überschuß dazu. Dann versetzt man mit je 0,5 g NH_4NO_3 und 1 g Tannin (in filtrierter wäßriger Lösung) je 100 ml Lösung und kocht kurz auf. Man filtriert und wäscht den Niederschlag mit heißer 0,25%iger Tanninlösung, die 2—3 g NH_4NO_3 im Liter enthält. Den Niederschlag verglüht man im Platintiegel zu ThO_2. — Im Filtrat kann man die Seltenen Erden analog mit Tannin in ammoniakalischer Lösung fällen. — Wenn der ThO_2-Niederschlag nicht rein weiß ist, wird er mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen, gelöst, aus der Lösung wird das Thorium mit Ammoniak als Hydroxyd gefällt. Es wird sulfatfrei gewaschen, in Salpetersäure gelöst, nochmals umgefällt, wieder gelöst und mit Tannin wie oben gefällt. Dann wird wieder geglüht und gewogen.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 202—206 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Mineralog. Geochem. u. Kristallchem. d. Seltenen Erden. Akad. Wiss. UdSSR, Moskau. K. Hertzog

Zur Trennung des Thoriums von Zirkonium und Seltenen Erden benutzt F. W. E. Strelow[1] einen Kationenaustauscher in H-Form und Salzsäure als Eluiermittel und empfiehlt folgende *Arbeitsweise.* 20 g Dowex 50 in Form des „analytical grade AG 50 W × 12" (200—400 mesh) werden mit 50 ml Wasser in eine Glassäule von 70 cm Länge und 1,15 cm Durchmesser eingefüllt, mit 500 ml Salzsäure (1:1) und dann mit 100 ml Wasser gewaschen. Die Probelösung wird aufgebracht, dann werden Zirkonium und die Seltenen Erden mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 0,8 ± 0,1 ml/min durch 450 ml 4 n Salzsäure eluiert. Der Austauscher mit dem Thorium wird quantitativ auf ein Filter gebracht und bei 1250° C in einer Platinschale im Muffelofen verbrannt. Das zurückbleibende ThO_2 wird gewogen. Für die Asche des Harzes müssen (bei 20 g Harz) 0,7—0,9 mg abgezogen werden. Die Seltenen Erden werden als Oxalate gefällt und als Oxyde ausgewogen. Zirkonium wird als Hydroxyd durch Ammoniak abgeschieden und als Oxyd gewogen. Das Verfahren liefert sehr gute Werte und kann auch zur *Abtrennung des Thoriums von Zinn, Kupfer, Cadmium, Kobalt, Nickel, Zink, Eisen, Aluminium, Titan, Uranyl, Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium und Alkalimetallen dienen.*

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1201—1203 (1959). Council Sci. Ind. Res. Pretoria (Süd-Afrika). R. Klement

Ein Trennungsverfahren des Urans von Wismut auf Ionenaustauscherpapier beschreibt H. T. Peterson jr.[1]. Er benutzt Papiere mit Amberlite IRA-400 (Cl-Form) oder mit Amberlite IR-45 (OH-Form). Die Papiere werden aufsteigend mit Wasser gewaschen und getrocknet. 10 µl der Probelösung (aus 10 g Bi und 40 mg U [als UO_2^{2+}] in 25 ml 12 n Salpetersäure oder aus je 250 mg der Metalle) werden auf das Papier gebracht und eingetrocknet. Nach aufsteigender Chromatographie mit dest. Wasser als Laufmittel während 45 min wird das Papier mit 3%iger Lösung von Kaliumhexacyanoferrat(II) zum Urannachweis und mit einer gesättigten Lösung von Natriumsulfid für den Nachweis des Wismuts behandelt. Eine Verunreinigung durch Eisen wird gleichzeitig erfaßt. Auf Grund der Abbildungen im Original zeigt das Papier mit Amberlite IRA-400 eine wesentlich bessere Trennwirkung als mit IR-45. Wismut läuft am langsamsten und liefert bei sehr großer Menge einen langgezogenen Fleck, der am Startpunkt beginnt. Uran wandert

weiter und ist deutlich getrennt. Am weitesten entfernt sich das Eisen. Das Verfahren ist der reinen Papierchromatographie an Sicherheit und Schnelligkeit deutlich überlegen. Es hängt von der Kapazität des Papiers ab, dessen Behandlung allerdings noch etwas heikel ist.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1279—1280 (1959). Valley Stream, N. Y. (USA).
R. Klement

Gallium bildet mit *Malachitgrün* in stark salzsaurer Lösung und unter reduzierenden Bedingungen ($TiCl_3$) einen blaugrünen Komplex mit dem Absorptionsmaximum bei 660 mμ, der mit Benzol extrahierbar und nach den Untersuchungen von J. Jankovský[1] zur photometrischen Bestimmung des Elements geeignet ist. Der Farbstoff wird dabei nicht mitextrahiert. Der Extraktionskoeffizient für das Gallium beträgt zwar nur 2,74; dennoch erhält man bei genauem Einhalten aller Volumina bei einmaliger Extraktion gut reproduzierbare Ergebnisse, wenn auch unter Einbuße an Empfindlichkeit. 62 Kationen sowie Fluorid und Oxalat wurden auf ihre Störmöglichkeiten hin überprüft. Ag, Au, Pd, Se, Te und W bedingen Schwierigkeiten bei der Phasentrennung; Cu, Mo, Sb und Tl geben ebenfalls farbige Extrakte, haben aber nur geringen Einfluß (100—1000facher Überschuß ist zulässig). Zinn stört und bewirkt zu niedrige Werte; trotzdem läßt sich Ga noch bei 50facher Zinnmenge bestimmen. Aus einer Tabelle erkennt man, daß die Fehler der Galliumbestimmung in Anwesenheit wechselnder Mengen von über 60 anderen Elementen 10% nicht übersteigen. Nitrat und andere oxydierende Substanzen dürfen nicht anwesend sein, da die Oxydationsprodukte des Triphenylmethanfarbstoffs ebenfalls mit Benzol extrahierbar sind. Wegen der hohen Selektivität der Methode ist Gallium in Zinkerzen, Bauxiten und Aschen bis herab zu 0,001% ohne vorausgehende Trennung bestimmbar. Bei kleineren Ga-Gehalten wird eine Anreicherung durch Extraktion mit peroxydfreiem Diisopropyläther (Schütteln mit Kaliumpermanganatlösung und Stabilisierung mit 10 mg Diphenylamin je Liter) aus 7 n Salzsäure empfohlen. Ein Vergleich von Analysenwerten mit denen nach der Rhodamin B-Methode[2] zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. — *Arbeitsweise.* In einem 25 ml-Schüttelgefäß versetzt man einen 5 ml-Anteil der salzsauren (1 : 1) Probelösung mit 0—5 μg Ga mit 1 ml konz. Salzsäure und 0,5 ml 15%iger Titan(III)-chloridlösung, verschließt mit einem Gummistopfen und mischt. Nach 5 min werden 2 ml einer 2%igen Reagenslösung (siehe unten) sowie 5 ml Benzol zugefügt und 2 min geschüttelt. Die günstigste Salzsäurekonzentration ist 6,0—6,5 n. Nach der Phasentrennung bringt man die Benzolschicht direkt in die 1 cm-Küvette und mißt bei 660 mμ gegen reines Benzol. Die Färbung bleibt etwa 3 Std konstant. Die Ergebnisse entnimmt man der (schwach gekrümmten) Eichkurve. — *Reagenslösung.* Man löst 2 g Malachitgrün B [als (rotes) Chlorid, nicht als (grünes) Oxalat] in 100 ml Salzsäure (1:3) unter Rühren, filtriert die Lösung und bewahrt in dunkler Flasche auf.

[1] Talanta (London) **2**, 29—37 (1959). Inst. Erzforsch., Prag (Tschechoslowakei). — [2] Saltykova, V. S., u. E. A. Fabríkova: anal. Chim. **13**, 63 (1958); vgl. diese Z. **166**, 370 (1959).
E. Bankmann

Zinn. *Kleine Mengen Zinn* (0,02 μg/ml) bestimmen R. L. Bennett und H. A. Smith[1] mit Phenylfluoron nach einer Modifikation der Methode von C. L. Luke[2]. Störungen durch andere Elemente werden nicht berücksichtigt, da nur reine Zinnproben untersucht wurden. — *Ausführung.* Die Probelösung mit 2,4—13 μg Sn wird mit 0,5 ml 3%iger Wasserstoffperoxydlösung versetzt, mit 10 ml Salzsäure (1+9) verdünnt und auf 5 ml eingedampft. Man läßt abkühlen, gibt 5 ml Acetatpuffer p_H 5 (siehe[2]) hinzu, verdünnt mit entionisiertem Wasser auf 19,5 ml und stellt den p_H-Wert tropfenweise mit 4 n Salzsäure gegen Accutint-Indicatorpapier Nr. 50 und 60 auf 3,5 ein. Man verdünnt auf genau 20 ml, gibt 5 ml methanolische Phenylfluoronlösung (10 μg/ml) zu und mißt nach 10 min die Absorption der

Lösung bei 510 mμ gegen Wasser. Die Färbung ist etwa 1 Std konstant. Bei Verwendung eines Filterphotometers mißt man bei 540 mμ. Das Maximum der Absorption liegt bei 530 mμ.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1441—1442 (1959). Univ. Knoxville, Tenn. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **28**, 1276 (1956); vgl. diese Z. **156**, 49 (1957).

Margot Zimmermann

L. Ducret und H. Maurel[1] beschreiben im Zusammenhang mit früheren Untersuchungen über Extraktionsverfahren[2] eine Methode zur photometrischen Bestimmung von *Spuren Zinn(II) mit Kristallviolett nach Extraktion mit 4-Heptanon.* Extrahiert und photometriert wird nach Reduktion mit Titan(III)-chlorid das Addukt Tetrachlorostannat(II) mit dem Kation des basischen Farbstoffes Kristallviolett ($\varepsilon_{595} = 85000$ [l · mol^{-1} · cm^{-1}]). — *Arbeitsvorschrift.* 5 ml der Ausgangslösung, die in 1 n Salzsäure bis 2 μg Zinn enthalten soll, werden nacheinander in einem 125 ml-Schütteltrichter mit 5 ml 0,5 n Sodalösung, 5 ml 4-Heptanon, 5 Tr. Kupferronlösung (1 g in 50 ml Wasser) und 3 ml Kristallviolettlösung (3 g/l) versetzt. Nach guter Durchmischung fügt man 2 ml Titan(III)-chloridlösung hinzu (35 g einer 15%igen Ausgangslösung auf 150 ml mit 1 n Salzsäure auffüllen und unter Stickstoff aufbewahren; diese Stammlösung vor Gebrauch auf das 5fache mit 1 n Salzsäure verdünnen) und schüttelt 5 min kräftig durch. Nach dem Absitzen wird die wäßrige Phase verworfen und die im Schütteltrichter zurückbleibende organische Phase einmal 1 min mit 10 ml 0,65 n Salzsäure gewaschen. Die Extinktion der organischen Phase wird sofort in 1 cm-Küvetten gegen eine gleichartig behandelte Blindprobe bei 595 nm gemessen. Sulfat- und Nitrationen stören bis zu 0,05 m Lösungen nicht; Antimon(III), Thallium(III), Wismut(III) und Kupfer(II) werden ebenfalls mit Kristallviolett extrahiert, dagegen beeinflussen Germanium, Arsen(III), Blei, Kobalt, Zink und Chrom(III) in kleinen Konzentrationen ($C < 10^{-3}$ m) die Bestimmung nicht.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 79—85 (1959). École Nat. Ind. Agric. Aliment. Paris (Frankreich). — [2] Ducret, L., und Mitarb.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 74, 86, 91 (1959); vgl. diese Z. **173**, 431 (1960). H. Specker

Phosphate. *Sehr kleine Mengen Phosphat* bestimmen L. Ducret und M. Drouillas[1] photometrisch mit *Safranin nach Extraktion mit Acetophenon-o-Dichlorbenzol (3:1) aus molybdathaltiger schwefelsaurer Lösung.* (Weitere Extraktionsverfahren vgl.[2].) — *Arbeitsvorschrift.* In einem 125 ml-Schütteltrichter gibt man 5 ml neutrale Probelösung (0,2—2 μg Phosphor), fügt 10 ml 0,1 n Schwefelsäure, 4 ml Molybdatlösung [1,25 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ im Liter) und 1 ml wäßrige Safraninlösung (2 g/l) hinzu. Nach guter Durchmischung läßt man die Lösung 10 min stehen, versetzt mit 10 ml Lösungsmittel (siehe oben) und schüttelt 5 min kräftig durch. Nach dem Absitzen der Phasen wird der größte Teil der organischen Phase abpipettiert, zentrifugiert und sofort in 1 cm-Küvetten gegen eine unter genau gleichen Bedingungen hergestellte Blindlösung bei 532,5 nm gemessen. Die Eichkurve verläuft in dem untersuchten Konzentrationsbereich (0,2—2 μg Phosphor) nicht linear. Eine bessere Linearität erreicht man, wenn man zu den Eichproben und zum Blindwert 1 μg Phosphor hinzugibt und die Analyse dann mit gleichen Zusätzen durchführt. Arsenate, Arsenite, Vanadate, Perchlorate, Nitrate, Thiocyanate und Trichloracetate werden ebenfalls extrahiert; Chloridionen stören in Gegenwart von Gold, Wismut, Thallium und Antimon wegen der Bildung extrahierbarer Chlorokomplexe.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 86—90 (1959). Centre Nat. d'Etudes Télécommun., Issy-les-Moulineaux (Frankreich). — [2] Ducret, L., u. Mitarb.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 74, 79, 91 (1959); vgl. diese Z. **173**, 431, 437 (1960).

H. Specker

L. Redinger und J. Schmidt[1] überprüften die von L. Erdey, V. Fleps und E. Bodor[2] angegebene *colorimetrische Phosphatbestimmung mit Ascorbinsäure* als Reduktionsmittel kritisch und modifizierten sie unter Anwendung der optimalen Versuchsbedingungen, um eine größere Genauigkeit zu erzielen. — *Arbeitsvorschrift.* 20—60 mg Substanz bzw. zur Aufnahme der Eichkurve Testmaterial entsprechend 0,1—4,0 μg P/ml werden in einem 100 ml-Spitz- oder Birnenkolben eingewogen, mit 2 ml konz. Schwefel- und 1 ml konz. Salpetersäure versetzt. Nach Aufsetzen eines Steigrohrs wird 1—$1^1/_2$ Std auf dem Sandbad zum Sieden erhitzt, abgekühlt und der Kühler mit Wasser ausgespült und entfernt. Sodann werden die nitrosen Gase bis zum Entweichen weißer Nebel abgeraucht. Nach Abkühlen und Verdünnen wird erst mit 30%iger, dann mit 1 n Natronlauge gegen Phenolphthalein genau neutralisiert, nach Überspülen in einen Meßkolben wird auf 100 ml aufgefüllt. 5 ml dieser Aufschlußlösung werden in einen weiteren 100 ml-Meßkolben übergeführt, mit 10 ml 5 n Schwefelsäure, 10 ml der Molybdatlösung [35 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\,H_2O$/l] und 20 ml 0,1 n Ascorbinsäurelösung versetzt und zur Marke aufgefüllt. Dann wird der Kolben 1 Std in einen Thermostaten von genau 20° C gestellt. Die Extinktion kann mit einem Pulfrich-Photometer (Filter S 72) bei geeigneter Schichtdicke gemessen werden. — Der Aufschluß kann auch mit 5 ml 70%iger Perchlorsäure bei gleicher Zeit durchgeführt werden. Wenn die Substanz Nitrogruppen enthält, muß auch hier eingeengt werden. Im übrigen wird genau so verfahren wie nach dem erstgenannten Aufschluß. — Bemerkung des Referenten: Es dürfte sich empfehlen, nach dem Abrauchen der nitrosen Dämpfe und Verdünnen nochmals einige Minuten zum Sieden zu erhitzen, da die Gefahr besteht, daß beim Abrauchen ein Teil des Mono-(Ortho-)phosphats in kondensiertes Phosphat umgewandelt wird, das bei 20° C auch in stark saurer Lösung nicht vollständig zu Monophosphat hydrolysiert und zu niedrige Extinktionswerte bedingt.

[1] Chem. Techn. **11**, 324—326 (1959). Inst. org. Chem., Akad. Wiss., Berlin-Adlershof. — [2] Acta chim. Acad. Sci. hung. **5**, 65 (1954); vgl. diese Z. **147**, 124 (1955). W. Dewald

J. Maurice[1] bestimmt *Di-(Pyro-)Phosphat und Triphosphat nebeneinander*, indem er von der Tatsache Gebrauch macht, daß Di- und Triphosphat infolge Komplexbildung mit Fe^{3+}-Ionen die Intensität der Färbung des Fe^{III}-Rhodanids schwächen. Er stellt fest, daß bei p_H 2,2 äquivalente Mengen Di- und Triphosphat (Äquivalentgewicht = $M_{Na_4P_2O_7}/4$ bzw. $M_{Na_5P_3O_{10}}/5$) in einem großen Konzentrationsbereich genau die gleiche Wirkung auf die Farbentwicklung haben, während bei p_H 0,4 Triphosphat viel wirksamer ist. Es wird daher bei p_H 2,2 die Summe von Milligramm-Äquivalenten Di- und Triphosphat festgestellt, dann wird bei p_H 0,4 gemessen, und aus dem Ergebnis auf Grund der vorher aufzunehmenden Eichkurven werden die Gehalte der einzelnen Komponenten indirekt bestimmt. — *Arbeitsvorschrift.* Lösung 1: 0,70 m KSCN-Lösung (67,9 g/l). Lösung 2: 1 g/l Eisen(III)-alaun in 4,00 n Salpetersäure. Lösung 3: 1 g/l Eisen(III)-alaun in 0,058 n Salpetersäure. Die Lösungen 2 und 3 werden unmittelbar vor den Messungen aufs 10fache verdünnt und haben dann p_H 0,4 bzw. p_H 2,2. — *Bestimmung der Summe.* In einen 50 ml-Meßkolben gibt man 10 ml Lösung 1, einen aliquoten Teil der zu untersuchenden Substanz (die Menge Di- + Triphosphat soll etwa $1 \cdot 10^{-2}$ mg-Äqu., nicht über $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ mg-Äqu. betragen), unmittelbar vor der Messung 5 ml Lösung 3 (verdünnt), dann wird zur Marke aufgefüllt. — *Bestimmung von Di- und Triphosphat.* 10 ml Lösung 1, eine Aliquote der zu untersuchenden Substanz (die Menge Di- + Triphosphat soll etwa $3 \cdot 10^{-2}$ mg-Äqu., nicht unter $2 \cdot 10^{-2}$ mg-Äqu., betragen) und, unmittelbar vor der Messung, 5 ml Lösung 2 (verdünnt) werden in einen 50 ml-Meßkolben übergeführt und zur Marke aufgefüllt. — Die Messungen

der optischen Dichte werden in beiden Fällen mit einem Spektralphotometer bei 470 mμ durchgeführt. Etwa alle 15 min muß der Temperaturkorrekturwert neu bestimmt werden. Die Genauigkeit beträgt 2—3%, wenn nicht eine Komponente in großem Überschuß neben der anderen vorliegt.

[1] Bull. Soc. chim. France **1959**, 819—822. École Nat. Sup. Mines, Paris (Frankreich). W. Dewald

Die polarographische Reduktion des 3wertigen Arsens untersuchen R. Geyer und M. Geissler[1]. Sie geben an Hand von zahlreichen Polarogrammen eine Übersicht über den gesamten kathodischen Reduktionsverlauf. — Die Polarogramme wurden mit einem Polarographen mit Tintenschreiber (Typ 2, Modell 1955, Inst. Gerätebau, Akad. Wiss., Berlin) aufgenommen. Das Spiegelgalvanometer hatte eine maximale Empfindlichkeit von $1{,}7 \cdot 10^{-9}$ A/mm. Daneben wurden auch Messungen mit einem Heyrovský-Polarographen L P 55 durchgeführt, dessen Galvanometer eine Empfindlichkeit von $3{,}5 \cdot 10^{-9}$ A/mm hatte. Als Meßzellen dienten kleine Bechergläser; nur bei der Bestimmung der Halbwellenpotentiale wurden Zellen mit getrennter Gegenelektrode verwendet. Die Temperatur, bei der die Versuche durchgeführt wurden, lag zwischen 19 und 21° C; sie wurde nicht konstant gehalten. Polarographiert wurden 0,01 m As_2O_3-Lösungen nach Entlüftung mit Stickstoff. Die Maxima wurden mit Gelatine oder Methylenblau unterdrückt. — Brauchbar für quantitative Arsenbestimmungen ist eine Stufe bei $-1{,}74 \pm 0{,}01$ V (korrigiert) in 0,1 m $NaHCO_3$-Lösung von p_H 8,4 (0,002% Gelatine, Vorspannung —1,35 V, unentlüftet). Diese Stufe in schwach alkalischem Bereich entspricht der Reduktion $As^{III} \rightarrow AsH_3$. Für 0—1,5 mMol As_2O_3/l ist die Stufenhöhe der Konzentration proportional. Die Meßergebnisse schwanken innerhalb 2 -3%. Auch in 0,01 m Ammoniumcarbonatlösungen werden gut ausgebildete Wellen erhalten. In 0,1 m Glykokoll-Lösung vom p_H 7,2 erhält man dieselbe Welle bei —1,74 V mit gut ausgeprägtem Grenzstrom. Von 0,2—3,0 mMol As/l ist ihre Höhe der Arsenkonzentration direkt proportional. Beim Übergang in den sauren Bereich treten 2 weitere Stromstufen auf, bei denen der gleiche Reduktionsgrad erreicht wird, nur findet in sauren Lösungen dieser Vorgang stufenweise statt. Den einzelnen Stufen können folgende Reduktionsvorgänge zugeordnet werden. 1. Stufe bei p_H 11,5—7: $H_2AsO_3^-$ bzw. $H_3AsO_3 \rightarrow AsH_3$ (—1,70 bis —1,80 V) und bei p_H 7—2: $H_3AsO_3 \rightarrow AsH_3$; 2. und 3. Stufe, gemeinsam ab p_H 2: H_3AsO_3 bzw. $AsO^+ \rightarrow As$; $As \rightarrow AsH_3$.

[1] Wiss. Z. Techn. Hochschule Chem. Leuna-Merseburg **2**, 117—126 (1959/60). Margot Zimmermann

Die photometrische Tantalbestimmung mit Phenylfluoron gelingt nach C. L. Luke[1] auf folgende Weise: Die Tantallösung mit etwa 100 μg Ta dampft man in einer Platinschale bei 80—90° C fast zur Trockne, nimmt den Rückstand in 1 ml Flußsäure (1+99) wieder auf, fügt 5 ml 10%ige ÄDTA-Lösung (Dinatriumsalz) zu und überführt das Ganze in ein 50 ml-Meßkölbchen. Die Schale wird mit 10 ml Pufferlösung von p_H 4,5 ausgespült (500 g Ammoniumacetat in 500 ml Wasser lösen, mit 700 ml Essigsäure und 2 g Benzoesäure in 20 ml Methanol mischen und auf 2 l auffüllen, mit 10 g Gelatinepulver, gelöst in 1 l Wasser vermischen und den p_H-Wert mit Essigsäure oder Ammoniak auf 4,5 einstellen), mit 10,0 ml Reagenslösung versetzt (50 mg Phenylfluoron in 50 ml Methanol und 1 ml Salzsäure lösen und mit Methanol auf 500 ml verdünnen), der Kolbeninhalt durchgemischt und 30 min stehen gelassen. Danach wird zur Verminderung der Anätzung der Küvetten gesätt. Borsäurelösung (5 ml) zugegeben, mit Essigsäure (1+9) zur Marke aufgefüllt und sofort bei 530 mμ gegen Wasser gemessen. — Lediglich *Germanium*, *Tellur*, *Titan*, *Chrom(VI)*, *Antimon(III)* und *Niob stören* durch gleichzeitige

Reaktion mit Phenylfluoron. Die Methode läßt sich jedoch völlig spezifisch gestalten, wenn man das Tantal zuvor mit Isobutylmethylketon aus Flußsäure-Salzsäure nach folgender Vorschrift extrahiert: Die saure Probelösung wird in einer Platinschale völlig zur Trockne abgedampft. Alkalische Lösungen werden mit Flußsäure angesäuert und ebenfalls zur Trockne gebracht. Etwa vorhandenes Chrom(VI) wird durch einige Tropfen Wasserstoffperoxyd reduziert. Der Rückstand wird in 5 ml HF-HCl-Lösung (20 ml Flußsäure + 20 ml Salzsäure + 360 ml Wasser) unter Erwärmen aufgenommen, in ein 60 ml-Schüttelgefäß übergeführt und mit 5 ml Säuregemisch nachgespült. Man schüttelt 30 sec kräftig mit 5 ml Keton, wiederholt die Extraktion nochmals mit 5 ml Keton und dampft die vereinigten Extrakte in einer Platinschale ab. Danach raucht man mit 0,25 ml Perchlorsäure und 0,25 ml Salpetersäure und nochmals mit 0,25 ml Salpetersäure zur Trockne, nimmt den Rückstand in 1 ml Flußsäure (1+99) auf und verfährt wie zuvor. Sind größere Mengen (> 5 mg) der störenden Elemente vorhanden, ist ein halbminütiges Schütteln des vereinigten Ketonextraktes mit 5 ml frischem Säuregemisch vorteilhaft. Größere Mengen Germanium lassen sich als $GeCl_4$ entfernen. Die Intensität der Rotfärbung nimmt selbst nach 30 min noch langsam zu, ihre Entwicklung hängt ab vom p_H-Wert, der Konzentration an Fluorid, ÄDTA, Puffer und Phenylfluoron. Bei genauer Kontrolle aller dieser Parameter erhält man sehr gute und reproduzierbare Ergebnisse.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 904—906 (1959). Bell Telephone Labs., Inc., Murray Hill, N. J. (USA). E. Bankmann

Sulfat. *Eine Änderung des Sulfat-Tüpfelnachweises* nach F. Feigl[1] wird von T. Fukutomi und M. Nakahara[2] empfohlen, weil der Umschlag des Phenolphthaleins nicht immer entsprechend der Reaktion $BaCO_3 + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + Na_2CO_3$ auf entstandenes Na_2CO_3 zurückzuführen ist. Reines $BaCO_3$ zeigt bereits einen p_H-Wert von 9,3—9,5. Bei Verwendung von Thymolphthalein in wäßrigem Alkohol (1:1), für das der p_H-Wert des Umschlagsintervalls 9,3—10,0 beträgt, ist die Reaktion eindeutig. Die Nachweisgrenze beträgt 4 μg SO_4^{2-} bei einer Verdünnung von 1:10000.

[1] Spot Tests. I. Inorganic Applications, 4. Edit. p. 289, Elsevier New York 1954. — [2] Analyt. Chemistry **31**, 1118 (1959). Gifu Univ. (Japan).
Hildegard Pluskal

Zum Nachweis von Schwefelsäure in unlöslichen Sulfaten erhitzt P. Luis[1] den unlöslichen Rückstand in einer Capillare mit Phosphorsäure, versetzt das Destillat mit $CaCl_2$ und identifiziert die gebildeten Gipskristalle unter dem Mikroskop. Die Nachweisgrenze beträgt 0,02 μg SO_4^{2-}. — *Arbeitsweise.* Man zieht eine Capillare von 1—1,5 mm äußerem Durchmesser und 24—26 cm Länge in der Mitte eines 15—17 cm langen Glasrohres von 5—6 mm äußerem Durchmesser aus, schneidet in der Mitte der Capillare auseinander und verwendet eine Hälfte. In den weiten Teil des Glasrohres bringt man 10 μl 85%ige Phosphorsäure mit Hilfe einer Capillarpipette und darauf etwas feste Substanz mit Hilfe eines mit Phosphorsäure befeuchteten Pt-Drahtes oder Glasfadens. Mit Hilfe eines 2. Glasrohrstückchens schmelzt man die weite Öffnung des Röhrchens zu und schmelzt ein etwa 6 cm langes Rohrstückchen als Griff zum Halten an. Man erwärmt das Glasrohr nun mit einer heißen Bunsenflamme zwischen der Substanz und der angesetzten Capillare, während man das Rohr dreht, und schließlich das ganze Rohrstück, bis die Phosphorsäure einen weißen Belag im Inneren des Rohres gebildet und sich 1 Tr. Destillat in der Capillare gesammelt hat. Dann schmelzt man die Capillare vom weiten Rohrteil ab. Zum Nachweis des SO_4^{2-} bringt man 3—5 μl 0,25%ige $CaCl_2$-Lösung auf ein Mikroskopblättchen, dampft den Tropfen zur Trockne ein, kühlt ab,

behandelt den Rückstand mit dem Destillat der Capillare, erwärmt vorsichtig mit einer Mikroflamme, ohne den Tropfen zu verdampfen, und beobachtet bei Gegenwart von SO_4^{2-} unter dem Mikroskop charakteristische Nadeln und Platten von $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 541—543. Univ. Buenos Aires (Argentinien).

Hildegard Pluskal

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über extraktive Bestimmungen mit basischen Farbstoffen[1] beschreiben L. Ducret und M. Ratouis[2] eine Methode zur indirekten photometrischen Sulfatbestimmung mit Methylenblau. Das Verfahren beruht auf dem *Austausch von Sulfationen gegen eine äquivalente Menge Thiocyanationen* mit einem Anionenaustauscher (Dowex-I X 4, 200—400 mesh) und nachfolgender *Extraktion des Adduktes Thiocyanat + Methylenblau mit 1,2-Dichloräthan*. Zur Belegung des Anionenaustauschers mit Thiocyanat wurden 30 g der Chloridform 2 mal 20 min mit 50 ml 0,1 n Kaliumthiocyanatlösung und anschließend 3 mal mit 50 ml 2 n Thiocyanatlösung geschüttelt. Nach jeder Behandlung wird der Austauscher filtriert und mit dest. Wasser gewaschen. Dann wäscht man noch 4 mal mit 100 ml dest. Wasser, filtriert und läßt zum Schluß den Austauscher 48 Std in dest. Wasser stehen. Man füllt den so behandelten Austauscher 15 cm hoch in eine Säule (⌀ 1 cm) und wäscht mit bidest. Wasser in 25 ml-Portionen aus, bis bei voll geöffnetem Ausflußhahn die Packung so dicht ist, daß 25 ml in 15 min abfließen. Dann werden die letzten 5 ml von jedem Durchlauf nach der weiter unten beschriebenen Methode auf Thiocyanat analysiert, bis die optische Durchlässigkeit innerhalb 0,01 E konstant bleibt. Zur Aufstellung der Eichgeraden für die Bestimmung von Thiocyanat gibt man in einem 125 ml-Schütteltrichter 10 ml 1,2-Dichloräthan, 5 ml 0,2 n Schwefelsäure, 1 ml Reagenslösung (3 g Methylenblau in 1 l Wasser) und 5 ml einer 0 bis $2 \cdot 10^{-5}$ m Thiocyanatlösung. Man schüttelt 3 min und zentrifugiert die organische Phase. Die Extinktion wird dann sofort in 1 cm-Küvetten gegen eine gleichartig behandelte Blindprobe bei 660,0 nm (ε_{660} — 74000 [mol · l^{-1} · cm^{-1}]) gemessen. Für die Probenanalyse verfährt man ebenso. Das Beersche Gesetz ist von 0 bis $2 \cdot 10^{-5}$ m Thiocyanat erfüllt. Für die Austauschreaktion Sulfat-Thiocyanat wird die oben beschriebene präparierte Säule gerade bis zum oberen Rand der Füllung mit Wasser bedeckt und mit 25 ml der Probelösung oder der Eichlösung versetzt. Man verwirft die ersten 15 ml des Eluates und fängt die letzten 10 ml in einer trockenen Vorlage auf; davon werden 5 ml, wie oben angegeben, auf Thiocyanat analysiert und daraus der Sulfatgehalt aus der Eichgeraden bestimmt. Die Methode verlangt ein sehr genaues Einhalten der äußeren Bedingungen, besonders auch konstante Temperatur.

[1] Ducret, L., u. Mitarb.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 74, 79, 86 (1959); vgl. diese Z. **173**, 431, 437 (1960). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 91—94 (1959). Centre Nat. d'Études Télécommun., Issy-les-Moulineaux (Frankreich).

H. Specker

Rhenium. Nach einer früheren Mitteilung von A. T. Pilipenko und V. A. Obolončik[1] kann das Reaktionsprodukt des Perrhenations mit Methylviolett mit Toluol extrahiert und zur colorimetrischen Bestimmung von Rhenium herangezogen werden. A. T. Pilipenko und V. A. Obolončik[2] berichten jetzt über den Einfluß der Begleitelemente des Rheniums auf die Bestimmung. Danach beeinträchtigen die Ionen SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, HCO_3^-, $S_2O_3^{2-}$, F^-, $PbCl_4^{2-}$, $RhCl_6^{2-}$, SeO_4^{2-}, TeO_4^{2-}, Ti^{4+} und La^{3+} die Rheniumbestimmung nicht. Dagegen stören Molybdän, Wolfram, Osmium und Gold sehr, wobei der Einfluß von Molybdän und Wolfram durch Zusatz von Tartrat unschädlich gemacht werden kann. Die Reaktion mit

Methylviolett kann auch zur *Bestimmung von Tantal in Gegenwart von Niobium*, sowie von *Osmium neben anderen Platinmetallen* angewandt werden.

[1] Doklady Akad. Nauk Ukrain. SSR **6**, 649 (1959); Ukrain chim. Ž. **24** (1958). — [2] Ukrain. chim. Ž. **25**, 359—362 (1959) [Russisch]. Inst. f. Metallkeramik u. Spezial-legier., Akad. Wiss. Ukrain. SSR. LYDIA KILLER

Eisen. *Eine Methode zur Mikrobestimmung des Eisens*, die L. ERDEY und F. SZABADVÁRY[1] vorschlagen, beruht darauf, daß Fe die *Farbreaktion zwischen H_2O_2 und Variaminblau katalysiert*. Man mißt die Reaktionszeit, bis der Zeiger des Galvanometers im Photometer 50% Durchlässigkeit anzeigt, einmal ohne Fe (t_0), einmal bei Gegenwart von a g Fe (t_a) und einmal bei Gegenwart der unbekannten Fe-Menge (t_x) und berechnet die unbekannte Fe-Menge x nach der Gleichung $x = a(t_0 t_a - t_a t_x)/(t_0 t_x - t_a t_x)$. Ag, Bi sowie mehr als 8 μg Cr^{VI}, 25 μg V^{V} und 7 μg Mn^{VII} stören. 10 μg Cu bzw. etwas mehr Zn wirken in gleicher Weise wie 0,1 μg Fe. — *Arbeitsweise.* Man verdünnt 1 ml 3%ige H_2O_2-Lösung mit 0,01 n Salzsäure oder Essigsäure-Acetat-Pufferlösung (925 ml 0,1 n Essigsäure + 75 ml 0,1 n CH_3COONa/l) auf 45 ml, fügt 5 ml 0,5%ige wäßrige Variaminblaulösung hinzu, setzt gleichzeitig eine Stoppuhr in Gang, schüttelt um, füllt in eine 1 cm-Küvette und mißt die Zeit, bis der Zeiger des Galvanometers bei gelbem Filter 50% Durchlässigkeit anzeigt, t_0. In einem 2. Versuch fügt man nach dem H_2O_2 0,5--1 μg Fe (a g) hinzu, verfährt wie oben und erhält die Reaktionszeit t_a. Im 3. Versuch verwendet man die unbekannte Fe-Lösung und erhält t_x. Alle Lösungen sollen 30—35° C warm sein. Der p_H-Wert der Lösungen soll immer zwischen 2 und 3,3 liegen. Die Berechnung erfolgt nach der oben angegebenen Gleichung.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 424—431. Techn. Univ. Budapest (Ungarn). HILDEGARD PLUSKAL

Über die spektrophotometrische Eisenbestimmung als Eisen(III)-acetat-komplex berichtet D. D. PERRIN[1]. Die untere Bestimmungsgrenze liegt bei etwa 2 μg Fe/25 ml, wenn in 50 mm Schichtdicke gemessen wird. Alkalien und Erdalkalien stören nicht. 0,01 m Ag-, 0,1 m Zn-, Cd-, Hg-, Mn- und 0,05 m Pb-Lösung haben keinen Einfluß. Sb, Bi, Ce, Co, Cu, Ni, Al, Cr^{III} stören durch Bildung von Niederschlägen, durch Eigenabsorption oder durch Änderung der Eisenabsorption. Von den Anionen zeigen 1 m Lösungen von Perchlorat, Chlorid, Bromid, Nitrat, 0,5 m Lösungen von Sulfat, 0,1 m Lösungen von Thiosulfat und 0,005 m Lösungen von Borat keinen Einfluß. Dichromat und Nitrit stören bei der Messung im UV. Ebenso dürfen nur geringe Konzentrationen von Fluorid, Oxalat und Phosphat anwesend sein. Der Analysenfehler wird mit $\pm$ 1% angegeben. — *Ausführung.* Ein aliquoter Teil der schwach mineralsauren Lösung (mit Ausnahme von Phosphorsäure) mit etwa 0,05—30 mg Fe wird im 25 ml-Meßkolben mit 10 ml eines Acetat-Puffers (2 m Natriumacetat + 2 m Essigsäure im Verhältnis 1:1 gemischt) versetzt, zur Marke aufgefüllt, durchgeschüttelt und die Messung gegen einen Blindansatz in 10 mm Schichtdicke bei 337,5 oder 465 nm ausgeführt. Die Einmeßkurve wird mit Eisen-Testlösung unter den gleichen Bedingungen aufgestellt und erfüllt für den angegebenen Bereich das Lambert-Beersche Gesetz.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 1181—1182 (1959). Nat. Univ. Canberra (Australien). H. POHL

Die Bestimmung geringer Eisenmengen bei Gegenwart von Arsen, Antimon und Zinn wird von M. ISHIBASHI, T. SHIGEMATSU und S. SHIBATA[1] durch Titration mit $Mn_2P_2O_7$-Lösung unter Verwendung von Diphenylamin als Indicator durchgeführt. Weniger als ein 24facher Überschuß an Arsen und ein 20facher Überschuß an Sn

bzw. Sb stören nicht. Durch Zugabe von 3% Weinsäurelösung kann auch die 25fache Sb-Menge geduldet werden. Der durchschnittliche Fehler in Anwesenheit von Arsen beträgt 0,4%, der maximale Fehler 4%. Neben mehr als 24fachem Überschuß Zinn steigt der Fehler auf 6,5% bei der Bestimmung von 0,45 mg Fe. — *Arbeitsweise.* Man verwendet wechselnde Mengen Probelösung, versetzt mit Schwefelsäure (1:1) oder konz. Salzsäure, füllt auf 25 ml auf und titriert mit eingestellter $Mn_2P_2O_7$-Lösung und Diphenylamin als Indicator.

[1] Jap. Analyst 8, 377—379 (1959) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Kyoto (Japan). HILDEGARD PLUSKAL

Zur jodometrischen Bestimmung von Kobalt beschreiben A. K. ŽDANOV, V. A. CHADEEV und G. D. JAKOVENKO[1] ein Verfahren, bei dem das Kobalt in ammoniakalischer Lösung mit Jod zur 3wertigen Stufe oxydiert und der Jodüberschuß anschließend mit Arsenitlösung *amperometrisch an einer rotierenden Platin-Mikroelektrode* zurücktitriert wird. Es können noch 0,01 mg/ml Kobalt bestimmt werden. Chlorionen stören. Gelöster Sauerstoff, Sulfate, Nitrate, Acetate, Tartrate, Citrate und Chromate haben keinen Einfluß auf die Genauigkeit der Bestimmung, auch Ca, Sr, Ba, Zn, Mg, Al, Fe^{III}, Ni, Cd, Cu, Pb und Bi stören selbst in größeren Mengen nicht. Dabei werden Aluminium, Eisen und Wismut mit Ammoniumcitrat, Blei mit Kaliumjodid im Überschuß in Lösung gehalten. Cr^{3+}-Ionen werden zu Chromat oxydiert. Zweiwertiges Mangan stört die Bestimmung schon in kleinen Mengen und wird mit Kaliumpermanganat im sauren Medium bei Anwesenheit von Fluorionen oxydiert. — *Ausführung.* Es wird die bereits früher[2] beschriebene Apparatur verwendet. Die das Kobalt enthaltende Lösung wird in einem 100 ml-Titrierkolben mit 25 g Ammoniumnitrat versetzt und auf Raumtemperatur gebracht. Darauf wird der Lösung aus einer Bürette soviel Standardjodlösung zugesetzt, daß zur Titration des überschüssigen Jods nicht weniger als 1—2 ml Standardnatriumarsenitlösung gebraucht werden. Nach Zusatz von 5 ml 18%igem Ammoniak wird das Volumen der Lösung mit Wasser auf 40—50 ml gebracht und nach kurzem Stehenlassen (5—10 min) das überschüssige Jod mit Natriumarsenitlösung aus einer 5 ml-Mikrobürette bei einer kathodischen Polarisation der Mikroelektrode von 0,1 V rücktitriert. — In Anwesenheit von Mangan versetzt man die Kobaltlösung mit 4 ml 2 m Schwefelsäure und 20—25 g Ammoniumfluorid und gibt Kaliumpermanganatlösung tropfenweise zu, bis der durch Oxydation von Mn^{2+}-Ionen an der Mikroelektrode entstehende Strom auf den Nullwert absinkt. Das Potential der Mikroelektrode wird dabei auf + 0,6 V gehalten. Anschließend wird das Kobalt wie beschrieben bestimmt.

[1] Ž. anal. Chim. **14**, 367—369 (1959) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Mittelasiat. Staatsuniv. Taschkent (UdSSR). — [2] CHADEEV, V. A., u. A. K. ŽDANOV: Zavodskaja Laborat. **23**, 1290 (1957); vgl. diese Z. **166**, 201 (1959). LYDIA KILLER

Eine chelatometrische Bestimmungsmethode von Kobalt und Eisen wurde von D. H. WILKINS[1] *mit Calcein als metallfluorchromem Indicator* beschrieben. Calcein zeigt im UV-Licht eine strahlend grüne Fluorescenz, die durch Zugabe von Cu zurückgedrängt wird und bei Zugabe von ÄDTA-Lösung wieder erscheint. Man versetzt die zu titrierenden Elemente mit überschüssiger ÄDTA-Lösung und titriert den Überschuß mit Calcein als Indicator zurück. Der Endpunkt ist sehr genau. — *Arbeitsweise.* Man versetzt eine schwach saure Lösung von 20—100 mg Co oder Fe mit ÄDTA-Lösung in geringem Überschuß, puffert mit Na-Acetat-Essigsäure von p_H 4,8, verdünnt auf 100 ml mit Wasser, versetzt mit 1 Tr. 0,1%iger Calceinlösung in 0,001 n Natronlauge und titriert das überschüssige ÄDTA bei UV-Beleuchtung mit 0,03 m $CuSO_4$-Lösung zurück. Bei der Fe-Bestimmung ist die Fluorescenz nur

in der Nähe der Oberfläche zu sehen, weil der Fe-ÄDTA-Komplex im UV stark absorbiert.

[1] Talanta (London) **2**, 12—15 (1959). General Electric Comp., Schenectady, N. Y. (USA). HILDEGARD PLUSKAL

Nickel. *Die spektralphotometrische Bestimmung von Nickelspuren mit 4-Isopropyl-1,2-cyclohexandiondioxim* verbessern B. L. McDOWELL, A. S. MEYER jr., R. E. FEATHERS jr. und J. C. WHITE[1] durch die Extraktion mit Xylol an Stelle von Chloroform[2]. Auf Grund des erheblich höheren Verteilungskoeffizienten (> 1000 gegenüber 210) ergibt sich eine höhere Empfindlichkeit; weitere Vorteile des Xylols sind die geringe Wasserlöslichkeit, die größere Phasenverhältnisse (wäßrig zu organisch) zuläßt, die schnelle Extraktionsgeschwindigkeit und die scharfe Phasentrennung. — *Arbeitsweise.* Zur Probelösung (p_H-Wert ~ 7) mit 10—150 μg Ni fügt man im Schüttelgefäß soviel 10 m Ammoniumacetatlösung, daß die Endlösung 1 m an Acetat ist, und für je 100 ml Lösung 2 ml gesättigte Reagenslösung (80 mg Dioxim werden 24 Std mit 100 ml Wasser gerührt und dann das ungelöste abfiltiert; die Lösung ist 0,004 m). Nach 30 min versetzt man mit 10 ml Xylol und schüttelt kräftig 2 min. Nach der Phasentrennung mißt man die Absorption der gelben Xylolschicht bei 383 mμ gegen einen Blindansatz. Das Beersche Gesetz gilt von 1—12 μg Nickel/ml Xylol. Die Standardabweichung beträgt weniger als 2%. Bei höheren oder niedrigeren p_H-Werten als 7—8 nimmt der Verteilungskoeffizient stark ab. Das überschüssige Reagens bleibt praktisch vollständig in der wäßrigen Phase. Die Nickelbestimmung wird durch Eisen, Kobalt und Kupfer ernsthaft gestört. Möglichkeiten zur Beseitigung der Störung sind angegeben (Eisen mit Fluorid, Kobalt mit H_2O_2 + KCN nach F. FEIGL und H. J. KAPULITZAS[3] und Kupfer mit Thioacetamid). Die Methode wird zur *Bestimmung des Nickels (0,005—100 ppm) in Leitungswasser, p.a.-Salzsäure, Lithium- und Natrium-Kaliummetall, Natriumchlorid, Kaliumchlorid* und *Lithiumchlorid* (Verhältnis der Phasenvolumina bis 300:1) herangezogen.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 931—934 (1959). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA). — [2] HOOKER, D. F., u. CH. V. BANKS: Preparation, Properties, and Applications of Some Substituted Alicyclic vic-Dioximes, Ames Lab., Iowa State Coll., ISC-597 (März 1955). — [3] FEIGL, F., und H. J. KAPULITZAS: diese Z. **82**, 417 (1930). E. BANKMANN

Die Fällung von Nickel(II)-sulfid aus sauren Lösungen mit Thioacetamid wurde von D. F. BOWERSOX, D. M. SMITH und E. H. SWIFT[1] untersucht. Die Fällung kann bei H^+-Konzentrationen zwischen $0{,}3—1 \cdot 10^{-7}$ durch die Gleichung $-d[Ni^{II}]/dt = k[Ni^{II}] \cdot [CH_3CSNH_2]/[H^+]^{1/2}$ mit $k = 2{,}2 \cdot 10^{-4}\ l^{1/2} \cdot Mol^{-1/2}\ min^{-1}$ bei 90° C beschrieben werden. Die Fällung findet demnach auch bei H^+-Konzentrationen statt, bei denen mit H_2S keine Fällung auftritt. Die Bildungswärme der Reaktion beträgt bei 70—90° C 20,8 kcal/Mol. Es wurde die Wirksamkeit der Trennung des Pb^{II} und Cd^{II} von Ni mittels Thioacetamid bei p_H 1—2 und 90° C untersucht. Die NiS-Bildung ist unabhängig von der Konzentration an Pb, Cd und H_2S in der Lösung. Bei der Thioacetamidfällung ist die an CdS oder PbS mitgefällte Menge NiS größer als bei Fällung mit Schwefelwasserstoff. Unter optimalen Bedingungen sind aber Trennungen möglich. — *Arbeitsweise.* Zur Fällung von NiS wird überschüssiges Thioacetamid mit der Ni-Lösung, Pufferlösung zur Erzeugung von p_H 5—7 und $NaNO_3$ bis 0,40 n vermischt, auf 100 ml verdünnt, auf 90° C gehalten und nach dem Abkühlen zentrifugiert. Zur Trennung des Nickels von Cd und Pb mischt man soviel Reaktionslösung mit Thioacetamid und Perchlorsäure bis p_H 1—2, daß 10 ml vorliegen, stellt einige Zeit in ein Wasserbad von 90° C, kühlt und zentrifugiert.

[1] Talanta (London) **2**, 142—153 (1959). Inst. Technol., Pasadena, Calif. (USA). HILDEGARD PLUSKAL

IV. Spezielle analytische Methoden

4. Analyse von biologischem Material

Die Bestimmung von Gallium und Molybdän in biologischem Material durch Aktivierungsanalyse beschreibt H. J. M. Bowen[1]. Das Gallium bildet bei der Neutronenbestrahlung im Harwell Pile BEPO ^{72}Ga mit einer Halbwertszeit von 14 Std, während Molybdän ^{99}Mo mit einer Halbwertszeit von 2,8 Tagen bildet. Bei 12stündiger Bestrahlung mit 10^{12} Neutronen/cm^2/sec werden 140 mc/g ^{72}Ga und 0,62 mc/g ^{99}Mo gebildet. Die Aktivität fällt nach 7 Std ab auf 100 mc/g ^{72}Ga und 0,58 mc/g ^{99}Mo. — *Ausführung.* Man bestrahlt 0,3 g *Tomatensamen* oder 5 g *Blut* zusammen mit 20 μg reinem Mo- und 1 μg reinem Ga-Standard in einem Polyäthylenbeutel mit 10^{12} Neutronen/cm^2/sec, und löst dann in heißer rauchender Salpetersäure bzw. das Blut mit einigen Tropfen Perchlorsäure. Nach Zusatz von 10 mg Mo-Träger in Form von Ammoniummolybdat bzw. 5 mg Ga-Träger als Nitrat, und Kupfer-, Kobalt-, Mangan-, Phosphor- und Yttrium-Rückhalteträgern wird die Lösung bis auf 1 ml eingedampft, mit 6 n Salzsäure auf 10 ml aufgefüllt und mit dem gleichen Volumen Äther geschüttelt; die ätherische Lösung extrahiert man nach zweimaligem Waschen mit 6 n Salzsäure mit Wasser (2mal 5 ml), säuert mit 2 n Salzsäure an und fällt das Molybdän mit Ammoniumsulfid. Dann fügt man einige Tropfen 10%iger Kupfersulfatlösung zu, löst den abzentrifugierten Molybdänsulfidniederschlag nach Waschen mit 2 n Salzsäure in heißer rauchender Salpetersäure, neutralisiert mit Kaliumcarbonat, spült zur Entfernung von aktiven Eisen- und Phosphorspuren mit Eisenhydroxyd durch und fällt das Molybdän mit einem Überschuß an α-Benzoinoxim in 3 n Salpetersäure aus, wägt und zählt. — Das *Gallium* bestimmt man aus der überstehenden Lösung des Molybdänsulfidniederschlages als 8-Hydroxychinolat, indem man die Lösung nach dem Wegkochen des Schwefelwasserstoffs mit Kaliumcarbonat alkalisch macht, mit Eisenhydroxyd durchspült, und danach das Gallium bei p_H 6 in Ammoniumacetatpuffer als 8-Hydroxychinolat ausfällt, wägt und in einem Endfenster-Geiger-Zähler zählt. — Die Nachweisgrenze für Gallium ist dabei $3 \cdot 10^{-10}$ g, für Molybdän 10^{-7} g. Die chemische Ausbeute beträgt 50—70%, wobei die Galliumproben öfters durch Spuren von ^{32}P mit der Halbwertszeit von 14 Tagen verunreinigt sind. Normale Tomatenpflanzen enthalten etwa 10^{-8} g Ga/g Substanz und etwa $3 \cdot 10^{-6}$ g Mo/g, wobei durch besondere Molybdänmangel-Aufzuchtbedingungen eine Abnahme des Molybdängehaltes um 95% erzielt werden kann; die Blutproben enthalten 0,014 μg/g Substanz Molybdän und 0,00055 μg/g Gallium. Der Urangehalt der Tomatensamen kann vernachlässigt werden, während Blut nach Neuman 0,015 μg/g Uran enthält.

[1] Int. J. appl. Radiat. **5**, 227—232 (1959). Wantage Radiation Lab., Grove, Berkshire (England). Liselott Johannsen

Über den papierchromatographischen Nachweis von Glucose, Fructose und Mannose nebeneinander berichten E. Pfeil, A. Baier und O. Balzer[1]. Bei Verwendung von Binzer-Papier Nr. 202 und Essigester-Pyridin-Wasser (7 : 2 : 1) als Fließmittel erreicht man eine ausreichende Trennung der Glucose (R_f-Wert 0,26) von Fructose + Mannose (R_f-Wert 0,36). Durch einen geringen Zusatz von Diphenylborsäure-Aminoäthanol (Flavognost, Heyl) wird der R_f-Wert von Fructose angehoben, während die Wanderungsgeschwindigkeit der Aldosen praktisch unbeeinflußt bleibt. 400 mg Flavognost auf 100 ml Fließmittel (Essigester-Pyridin-Wasser, 7 : 3 : 2) erhöhen den R_f-Wert der Fructose von 0,37 auf 0,48. Zur Chromatographie werden rechteckige Streifen (21 × 8 cm) wie üblich verwendet, jedoch läßt man das Fließmittel an dem aus der Kammer herausragenden Teil des Papiers

verdunsten (Docht-Methode). Nach 14—16stündigem Chromatographieren werden die Flecken in üblicher Weise entwickelt. Die Laufhöhe des Fleckens entspricht einer Steighöhe der Lösungsmittelfront von 50—60 cm.

[1] Angew. Chem. **70**, 702 (1958). Univ. Marburg/L. H. Garschagen

Der papierchromatographische (p-chr) Nachweis von D-Galaktose (GA) neben Glucose (GL) in Harn läßt sich nach G. Zinner[1] mittels eines nach der „Dochtmethode" von E. Pfeil, A. Baier und O. Balzer[2] gewonnenen Durchlaufchromatogramms ausführen. — *Arbeitsweise.* Man deckt ein Einmachglas von etwa 20 cm Höhe mit zwei Glasplatten ab, zwischen denen man einen 24 × 8 cm großen Streifen Binzer 202-Papier so einklemmt, daß dieses etwa 4 cm hoch über die Glasplatten heraussteht. 2,5 cm über dem unteren Rande trägt der Papierstreifen je einen Startflecken von 0,003 ml Harn und der gleichen Menge je einer 0,5%igen wäßrigen Lösung von GA und GL sowie einen vierten Flecken, auf dem mehrmals nacheinander je 0,003 ml Harn aufgetragen wurden, so daß auch geringe GA-Konzentrationen noch erfaßt werden können. Nun entwickelt man aufsteigend während 15—20 Std mit dem in das Konservenglas eingebrachten Fließmittel Essigester-Pyridin-Wasser (7 : 3 : 2), wobei GA etwa 8—12 cm hoch wandert, während GL um 2—3 cm höher steigt und sich völlig von GA abtrennt. Nach dieser Zeit trocknet man das P-chr unter dem Abzug mit einer elektrischen Heizsonne, besprüht das völlig trockene Papier mit einer Lösung von 0,93 g frisch destilliertem Anilin und 1,66 g Phthalsäure in 100 ml wassergesättigtem Butanol und erwärmt mindestens 30 min lang auf 105° C im Trockenschrank. Gegebenenfalls gleichzeitig vorhandene Pentosen können mit diesem Verfahren nicht erfaßt werden, da sie wesentlich rascher laufen als die beiden genannten Hexosen und sich deshalb in dem oberen Rande des Papierstreifens ansammeln.

[1] Dtsch. Apotheker-Ztg. **99**, 481 (1959). Univ. Marburg/Lahn. — [2] Angew. Chem. **70**, 702 (1958), vgl. das vorstehende Referat. K. Söllner

Eine neue Methode zur Bestimmung von β-Lipoproteinen im Serum geben E. Boyle und R. V. Moore[1] an. Sie beruht auf der Tatsache, daß Lipoproteine mit K-Agar (siehe unten) eine der Konzentration proportionale Trübung geben, deren Extinktion bei 540 mμ gemessen wird. — *Ausführung.* In 2 Meßküvetten pipettiert man je 0,20 ml frisches Serum, in die eine gibt man 3,0 ml Kontrollpufferlösung (gleiche Teile 0,0667 m Lösung von $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ und 0,0667 m Lösung von $Na_2HPO_4 \cdot 7\,H_2O$), in die andere 3,0 ml K-Agarlösung (in der Kontrollpufferlösung löst man K-Agar zu 0,50 g/l). Gegen einen Blindwert aus Kontrolllösung ohne Serum mißt man sofort die Extinktionen bei 540 mμ. Von der Extinktion des Agaransatzes zieht man die Extinktion der Kontrollösung ab und erhält die Extinktionsdifferenz, die als K-Agar Δ bezeichnet wird und ein Maß für die β-Lipotroteinkonzentration im Serum ist. Für Routineuntersuchungen ist die Methode gut geeignet und gibt genügend genaue Werte. Der Zusammenhang mit Cholesterin- und Lipämie wird eingehend diskutiert. — *K-Agar.* Aus Chondrus crispus, Polymerisat aus 1,3′-D-Galactopyranose-4-schwefelsäureester, (Baltimore Biol. Lab. Inc., Baltimore, Md.).

[1] J. Lab. clin. Med. **53**, 272—281 (1959). Med. College, Charleston, S. C. (USA). E. Müller, Würzburg

Eine Methode zur spektrophotometrischen Bestimmung von Tolbutamid im Plasma gibt T. Chulski[1] an. Sie beruht auf der Tatsache, daß das hypoglykämisch wirkende Tolbutamid (1-Butyl-3-p-tolylsulfonylharnstoff) mit Ehrlichs Aldehydreagens einen gelben Farbkomplex bildet, der photometriert wird. — *Ausführung.* In 2 Scheidetrichter von 60 ml Inhalt, die im Stiel einen Glaswattepfropfen

tragen und mit 10 ml Chloroform beschickt sind, gibt man je 1 ml Oxalatplasma und 2 ml 0,033 n Phosphorsäure (p_H 4,5—4,8). Man schüttelt vorsichtig und zapft die Chloroformphase in einen 50 ml-Rundkolben ab, wobei die Glaswatte Wassertropfen zurückhält. Den Vorgang wiederholt man 2mal mit je 10 ml Chloroform. Bei Raumtemperatur bringt man im Vakuum zur Trockne. Einen Kolben versetzt man mit 2 ml frischer Ehrlich-Reagenslösung (100 ± 1 mg p-Dimethylaminobenzaldehyd in 25 ml 95%igem Alkohol), den anderen mit 2 ml Alkohol. In einen dritten, unbenutzten Kolben gibt man nur 2 ml obiger Reagenslösung. Die Kolbeninhalte bringt man im Vakuum zur Trockne. Den zweiten Ansatz bezeichnet man als CB (Chloroformblindwert) und den dritten als RB (Reagensblindwert). Die Trockenrückstände erwärmt man in einem Wasserbad 2,5 Std auf 70 ± 1° C und kühlt sofort unter der Wasserleitung. Die Rückstände versetzt man mit 10 ml Alkohol und mißt innerhalb 8 min die Extinktion gegen Alkohol bei 395 mμ. Für die Eichkurve setzt man zu Normalplasma 1 ml Natriumtolbutamidlösung verschiedener Konzentration und 1 ml 0,067 m Phosphorsäure und verfährt weiter wie bei der Probe. Das Lambert-Beersche Gesetz gilt von 0—200 μg Tolbutamid/ml Plasma, wobei man Extinktionen von 0,07—0,70 erhält.

[1] J. Lab. clin. Med. **53**, 490—494 (1959). Upjohn Co., Kalamazoo, Mich. (USA.)
E. Müller, Würzburg

Uropepsin. *Zur Bestimmung des Uropepsins (Harnpepsinogen)* wird nach G. D. Simbirceva[1] die Zeit ermittelt, die zur vollständigen Gerinnung von Milchcasein unter konstanten Versuchsbedingungen nötig ist. — *Arbeitsweise.* Zur Herstellung eines Milch-Acetatgemisches zentrifugiert man frische Kuhmilch 15—20 min mit 3500 U/min. Die obere Schicht trennt man ab, die untere mischt man mit der gleichen Menge Acetatpufferlösung p_H 4,9 (4,2 g NaOH + 9,2 mEisessig in 100 ml). Man versetzt 2 ml des zu untersuchenden Harns mit 0,1 ml 2 n Salzsäure und 1 Tr. 2%iger Methylorangelösung (der p_H-Wert soll etwa 3 sein) und hält 1 Std bei 37° C. Alle Reagentien werden ebenfalls auf 37° C gebracht. 0,1 ml des aktivierten Harns verdünnt man mit 0,9 ml Wasser, schüttelt mit 0,1 ml Acetatpufferlösung gut durch, gibt 0,5 ml Milch-Acetatgemisch dazu, stoppt den Zeitpunkt der Zugabe und hält bei 37° C. Alle 10—15 sec schüttelt man vorsichtig um. Die Reaktion ist beendet, wenn das Casein körnig ausgeflockt ist, was gewöhnlich 80—400 sec dauert. Die Zeit kann mit einer Genauigkeit von ± 5 sec bestimmt werden. Zur Auswertung bezieht man auf eine passend gewählte Einheit.

[1] Lab. Delo **5**, Nr. 2, 53—56 (1959) [Russisch]. Med. Inst. Lvov. K. Hertzog

Eine Methode zur Mikrobestimmung von Uropepsin im Harn teilt R. Ménaché[1] mit. Es handelt sich um eine Adaptation des von G. R. Bucher[2] angegebenen Verfahrens, das die Fermentaktivität in Milligramm Tyrosin/24 Std angibt, zur Mikromethode mit einigen Modifikationen. — *Ausführung.* Vom 24 Std-Harn, der ohne Zusatz gesammelt wird, gibt man je 0,2 ml in ein Glas (Inhalt 8—12 ml) i (inaktiv) und eines a (aktiv). Nur in i pipettiert man 2 ml 0,3 n Trichloressigsäure und in beide Gläser 1 ml frisch bereitete Hämoglobinsubstratlösung (siehe unten). Ist der p_H-Wert in a größer als 2,5 (Indicatorpapier), säuert man mit 1 Tr. n Salzsäure an, beläßt das Glas 1 Std bei 37° C und versetzt mit 2 ml 0,3 n Trichloressigsäure. Die beiden Gläser i und a zentrifugiert man 5 min bei 2500 U/min, mischt nochmal und wiederholt das Zentrifugieren. Von den absolut klaren Überständen versetzt man 0,4 ml mit 2,4 ml Wasser und 1,6 ml 0,5 n Natronlauge. Zu 2 Standardtyrosinlösungen (siehe unten) von je 0,2 ml zu 20 und 10 mg/100 ml gibt man 0,8 ml 0,1 n Salzsäure, 1,6 ml 0,5 n Natronlauge und 1,8 ml Wasser. In jedes der 4 Gläser gibt man 0,6 ml auf 1/3 verd. Reagens nach Folin-Ciocalteu[3], wartet 10 min und photometriert (Klett-Summerson, Grünfilter Nr. 54). Das durch 100 ml Harn

unter den gegebenen Bedingungen freigesetzte Tyrosin errechnet sich in Milligramm aus [(Meßwert a — Meßwert i) · 8]/Konzentration x = Standardmeßwert/Standardkonzentration. Man vergleicht mit dem Standardwert (20 oder 10 mg Tyrosin/100 ml), der dem Meßwert (a—i) · 8 am nächsten kommt. Multipliziert man mit der Anzahl 100 ml des 24 Std-Harnes, erhält man Milligramm Tyrosin/24 Std. — *Hämoglobinstammlösung.* Aus hämolysierten menschlichen Erythrocyten stellt man eine 6%ige Hämoglobinlösung her, die sich unter Toluol im Kühlschrank 8 Monate hält. Zum Gebrauch versetzt man 2 Vol. der Stammlösung mit 3 Vol. 0,125 n Salzsäure. — *Tyrosinstammlösung.* Man löst 100 mg Tyrosin in 100 ml n Schwefelsäure. Im Kühlschrank mehrere Monate haltbar. Am Tage des Gebrauchs stellt man mit Wasser 2 Verdünnungen her, die 20 bzw. 10 mg Tyrosin/100 ml enthalten.

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **41**, 175—180 (1959). Hosp. Hasharon, Petah-Tikva (Israel). — [2] Gastroenterology 8, 626 (1947). — [3] J. biol. Chemistry **73**, 627 (1927).
E. Müller, Würzburg

Da die bei der Heparinbestimmung nach M. Herbain[1] zugesetzten Oxalationen die Thrombinaktivität des Blutes ändern, schlägt A. Sezerat[2] eine Entfernung des Oxalates durch Calciumionen vor. Man gibt zu Rinderblut 1,2 g Ammoniumoxalat und 0,8 g Kaliumoxalat je Liter, zentrifugiert bei 2500—3000 U/min und dekantiert. Dann setzt man dem Plasma 10 g Bariumsulfat/100 ml zu, rührt um und zentrifugiert erneut. Das wiederholt man 2mal, wobei man das Plasma zwischendurch mit Eiswasser abkühlt. Dann rührt man das Plasma in Eiswasser ein, das 1 g Kaolin/100 ml enthält, zentrifugiert und setzt je Milliliter Plasma 0,1 ml 1,33%ige Calciumchloridlösung und 0,65 ml 0,72%ige Natriumchloridlösung zu. Man erwärmt unter ständigem Rühren 30 min auf einem Wasserbad von 40° C, zentrifugiert 5 min und titriert das Heparin wie üblich[1].

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **40**, 1221 (1958); vgl. diese Z. **169**, 318 (1959). — [2] Bull. Soc. Chim. biol. **41**, 389—391 (1959). Service Rech. Roussel-Uclaf, Romainville (Frankreich).
Ursula Baumann

Cancerogene Kohlenwasserstoffe im Blut von Krebskranken. Zur Stützung der Theorie von J. H. Maisin, daß ein Derivat der Desoxycholsäure durch die Einwirkung bestimmter Bakterien oder Mikroorganismen in Cholanthren umgewandelt werden könnte, untersuchte F. Sánchez-Gerono[1] Blut von Gesunden und Krebskranken, cancerogene und nicht cancerogene Stoffe nach folgender allgemeinen, später verfeinerten *Methode*: Eine kleine Probe wurde mit 2 ml Eisessig versetzt und die Lösung nach 2 Std filtriert. Zu einer 10%igen wäßrigen Kongorotlösung wurden 0,5 g des Filtrats gegeben. Ein rotoranger Niederschlag oder eine Trübung trat bei allen cancerogenen Stoffen auf. Gab man zu der untersuchten Probe noch 2 ml Ammoniak, so trat bei manchen Substanzen eine leichte Trübung auf. Diese Substanzen wurden dann als leicht positiv gewertet. Eine Zusammenstellung gibt Auskunft über das Ergebnis der Untersuchungen.

[1] Inform Quím. analít. **13**, 18—21 (1959).
Irmgard Pfitzer

Über die Identifizierung der Essigsäureanalogen von Thyroxin und Trijodthyronin in Säugetiergeweben berichten V. A. Galton und R. Pitt-Rivers[1]. Bei jodarmem Futter gehaltene Mäuse erhalten einmalig intraperitoneal ^{131}J und werden nach 12—48 Std getötet. Im gereinigten Butanolextrakt der Leber- und Nierenhomogenate lassen sich mit Papierchromatographie, autoradiographisch und durch Anfärben Tetrajodthyroessigsäure [4-(4′-Hydroxy-3′,5′-dijodphenoxy)-3,5-dijodphenylessigsäure] und Trijodthyroessigsäure [4-(4′-Hydroxy-3′-jodphenoxy)-3,5-dijodphenylessigsäure] nachweisen. Verff. benutzen zum Vergleich authentische

synthetisierte Substanzen und arbeiten mit 2-dimensionalem, aufsteigendem Verfahren. Als Laufmittel dienen n-Butanol-Dioxan-2n Ammoniak (4 : 1 : 5) und tert. Amylalkohol-2n Ammoniak (1 : 1). Die Versuche sind genau beschrieben, mit 2 Chromatogrammabbildungen belegt und werden diskutiert.

[1] Biochemic. J. **72**, 319—321 (1959). Nat. Inst. Med. Res., London (England). E. Müller, Würzburg

Eine Methode zur schnellen papierchromatographischen Mikrobestimmung von freiem Cholesterin und seinen Estern im Blut geben M. L. Quaife, R. P. Geyer und H. R. Bolliger[1] an. In eingehenden Untersuchungen werden die optimalen Bedingungen ermittelt. Bei genauem Einhalten der Vorschriften und unter Verwendung sehr reiner Chemikalien liefert die Methode Werte, die mit denen bekannter Verfahren gut ($\pm$ 2%) übereinstimmen. Cholesterin und dessen Ester werden papierchromatographisch getrennt, eluiert und nach einem modifizierten Verfahren von A. Zlatkis, B. Zak und A. J. Boyle[2] photometriert. — *Ausführung.* Man extrahiert Blutserum mit Aceton-Äthanol (1 : 1) in 1 : 25 Verdünnung nach W. M. Sperry und M. Webb[3], engt das Filtrat ein und hebt bei 0° C auf. Kurz vor Gebrauch bringt man zur Trockne und löst in genau 0,5 oder 1 ml Chloroform. Im aufsteigenden Verfahren chromatographiert man bei 23 $\pm$ 2° C auf Whatman-Papier Nr. 1, das nach J. Green, S. Marcinkiewicz und P. R. Watt[4] mit Zinkcarbonat imprägniert ist. Als Laufmittel dient frisch bereitete 1,5%ige Ätherlösung in Cyclohexan, das man zur Atmosphärensättigung in an der Gefäßwand befestigtem Filtrierpapier aufsteigen läßt. Gleichzeitig läßt man zur Reinigung in dem Zink-Papier Chloroform aufsteigen, trocknet 1 min an der Luft, schneidet die Front mit Verunreinigungen ab und schneidet Stücke zu 36 × 18 cm. 2 cm vom Ende setzt man in 3 cm-Intervallen 10—20 μl obiger Chloroformlösung auf, die 15—75 μg Cholesterin oder Ester enthalten sollen. Entsprechende Blind- und Standardproben *(Cholesterin, Cholesterinoleat, Cholesterinlaurat)* werden gleichzeitig aufgesetzt. Nach 20—30 min liegt die Front bei etwa 12 cm; man trocknet dann 1 min an der Luft. Abgeschnittene Markierungsstreifen besprüht man zum Sichtbarmachen mit einer 10%igen (Gew./Vol.) Lösung von Phosphormolybdänsäure in absolut. Äthanol und erhitzt 20—30 sec auf 130° C, worauf blaugrüne Flecke erscheinen. An korrespondierenden Stellen schneidet man flächengleiche Stücke (Probe, Standard, Blindansatz) aus, stellt sie gefaltet in ein Reagensglas, bedeckt mit Chloroform und schüttelt ab und zu 5—10 min. Man wäscht noch 2 mal mit Chloroform und füllt den Gesamtextrakt auf 15 ml mit Chloroform auf (eventueller gleicher Lösungsmittelfehler). Zum Verdampfungsrückstand pipettiert man unter Spülen der Wand genau 3 ml einer 0,05%igen Lösung von Eisen(III)-chloridhexahydrat in Eisessig (99—100%), verschließt mit einem mit Aluminiumfolie umkleideten Kork und erwärmt 15 sec unter leichtem Schütteln auf 70° C und kühlt auf Raumtemperatur. Aus einer Mikrobürette läßt man in das schräg gehaltene Glas (45°) 2 ml konz. Schwefelsäure an der Wandung herunterlaufen, mischt gut und mißt nach genau 30 min die Extinktion bei 560 mμ.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 950—955 (1959). Havard School Public Health, Boston, Mass. (USA) und Sci. Labs. F. Hoffmann-La Roche, Basel (Schweiz). — [2] J. Lab. clin. Med. **41**, 486 (1953); vgl. diese Z. **148**, 70 (1955/56). — [3] J. biol. Chemistry **187**, 97 (1950). — [4] J. Sci. Food. Agric. **6**, 274 (1955). E. Müller, Würzburg

Neue Ergebnisse bei der Oscillopolarographie von Steroiden nach dem Heyrovský-Verfahren werden von V. Morávek[1] mitgeteilt. Danach sind in Isopropanol-37%ige Salzsäure (9:1) als Grundlösung *Cholesterin*, seine Ester, *Testosteron, Progesteron* und *Cortison*, auch deren Derivate, an der tropfenden Quecksilberelektrode in Konzentrationen von 10^{-4} m, *Oestron, Oestradiol, Aequilin* und *Aequilenin*

in Konzentrationen von $5 \cdot 10^{-4}$ m an qualitativ und quantitativ an charakteristischen Einschnitten bzw. Maxima der $dV/dt = f(V)$-Oscillogramme bestimmbar.

[1] Naturwissenschaften **45**, 571 (1958). Masaryk-Univ., Brünn (ČSR). K. Cruse

Eine Methode zur Bestimmung reiner Östrogene mit saurem Eisen(II)-sulfatreagens geben E. Epstein, W. O. Maddock und A. J. Boyle[1] an. In einer Tabelle zusammengestellte Ergebnisse zeigen die Reproduzierbarkeit der Methode. Es lassen sich noch 0,54 μg/ml bestimmen. Die Fehlerbreite beträgt für *Oestron* 3—9%, für *Oestradiol* 5—8% und für *Oestriol* 1—5%. — *Ausführung. 1. Oestron.* In einer Meßküvette verdampft man im Wasserbad das Lösungsmittel bekannter Oestronmengen. Aus einer Bürette läßt man 8 ml 52%iges Eisen(II)-Reagens (siehe unten) zulaufen, erhitzt 50 min im siedenden Wasserbad, kühlt auf Raumtemperatur und mißt die Extinktion bei 505 mμ. — *2.* Mit *Oestradiol* verfährt man bei 30 min langem Erhitzen im Wasserbad genau so. *3.* Bei *Oestriol* verwendet man Reagens 2. Man erhitzt 50 min und mißt bei 500 mμ. — *Eisen(II)-reagens* (290 mg Eisen(II)-ammoniumsulfathexahydrat löst man in 52%iger Schwefelsäure und füllt damit auf 100 ml auf; ohne Luftzutritt etwa 3 Tage haltbar). — *Reagens 2.* 290 mg des gleichen Eisensalzes löst man in 7,5 ml Wasser und füllt mit 70%iger Schwefelsäure auf 100 ml auf.

[1] Talanta (London) **2**, 183—186 (1959). Wayne State Univ., Detroit, Mich. (USA). E. Müller, Würzburg

Über die bromometrische Bestimmung östrogener Stilbenderivate berichtet L. Kraft[1]. Verf. stellt eine Reihe von Bromierungsprodukten der in Frage stehenden Substanzen her, ermittelt ihre Konstitution und stellt ein Formelschema auf, aus dem der Zusammenhang der verschiedene Zahl Bromatome enthaltenden Verbindungen hervorgeht. Die Versuche sind genau beschrieben.

[1] Arch. Pharmaz., Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **292**, 306—314 (1959). Bundesgesundheitsamt, Berlin-Dahlem. E. Müller, Würzburg

Über die papierchromatographische Trennung von Gemischen aus Cortison, Desoxycorticosteron, Natriumsalicylat und Aminosäuren berichtet H. Chalopin[1]. An Hand von Abbildungen wird gezeigt, wie es gelingt, die erwähnten Substanzen unter Verwendung der Laufmittel Äthanol-Wasser und wäßriger Ammoniumsulfatlösung zu trennen. Vor allem die Steroide lassen sich gut von den anderen Substanzen trennen.

[1] Bull. Soc. Chim. biol. **41**, 393—398 (1959). Lab. Physiol. Hormones Vitamines, Fac. Méd. Paris (Frankreich). E. Müller, Würzburg

Über die Bestimmung des Corticosterongehaltes von Plasma und Nebennieren bei Ratten durch Fluorescenzmessung berichten R. Guillemin, G. W. Clayton, H. S. Lipscomb und J. D. Smith[1]. Die von R. H. Silber, R. D. Busch und R. Oslapas[2] entwickelte Methode wird modifiziert und damit zur Routinebestimmung brauchbar. Die Bestimmungsgrenze liegt bei 0,02 μg Corticosteron bei Konzentrationen von 0,1—2,0 μg/ml bei einer Genauigkeit von $\pm$ 1,2% (aus Wasser) und $\pm$ 0,4% (aus Plasma). — *Arbeitsweise.* Die Bestimmung wird in Pyrex-Zentrifugengläsern, die mit Glasstopfen verschlossen sind, durchgeführt. Die Fluorescenz wird mit einem Farrand-Fluorimeter, Modell A, mit dem von M. L. Sweat[3] vorgeschlagenen Filtersystem (Primärfilter $\lambda = 436$ mμ, Corning Filter 3389 + 5113, Sekundärfilter $\lambda = 530$—545 mμ, Kodak wratten gelatin Nr. 16—74) gemessen. 2,0 (0,5, mit Wasser auf 2 ml verdünnt) ml Plasma werden in einem 50 (15) ml-Zentrifugenglas 15 sec mit 6 (4) ml Isooctan geschüttelt. Die

Isooctanschicht wird verworfen. Der wäßrigen Schicht setzt man 5 (2) ml Wasser und 15,0 (5,0) ml Chloroform zu, schüttelt 30 sec und zentrifugiert 3 min bei 2000 U/min. Die wäßrige Schicht wird abpipettiert und verworfen. Der Chloroformschicht setzt man 1,0 (0,5) ml 0,1 n Natronlauge zu, schüttelt 15 sec und zentrifugiert 3 min bei 2000 U/min. 10 (4) ml des Chloroformextraktes werden in einem anderen Zentrifugenglas, das 2,0 (1,2) ml 30 n Schwefelsäure enthält, 30 sec geschüttelt und 3 min bei 2000 U/min zentrifugiert. 1 ml der unteren Schicht wird zur Messung verwendet. Man mißt 30—40 min nach Zugabe der Schwefelsäure gegen eine Standardlösung. — Zur *Herstellung der Standardproben* dampft man 0,75 (1,0) ml einer alkoholischen Lösung, die 2,0 (0,25) μg Corticosteron/ml enthält, im Luftstrom ein, versetzt den Rückstand mit 2,0 ml Wasser und behandelt diese Lösung wie die zu untersuchende. — *Zur Extraktion der Nebennieren* verwendet man 12 ml fassende konische Zentrifugengläser, die mit Teflon-Stopfen verschlossen sind. Eine von anhaftendem Gewebe befreite und gewogene Nebenniere wird in ein Zentrifugenglas, das 4,0 ml physiologische Kochsalzlösung, 1 ml absol. Alkohol und einige Sandkörner enthält, gebracht, mit 0,4 ml Isooctan versetzt, 30 sec geschüttelt und 3 min zentrifugiert. Die Isooctan-Schicht wird verworfen. 4,0 ml des Extraktes werden wie oben (Makromethode) beschrieben, aufgearbeitet. Das Fluorimeter wird gegen die Standardlösung (1 ml der 2,0 μg Corticosteron/ml enthaltenden Vorratslösung mit 4 ml Wasser versetzen und wie oben weiterbehandeln) auf 100 eingestellt.

[1] J. Lab. clin. Med. **53**, 830—832 (1959). Baylor Univ. College Med., Houston, Texas (USA). — [2] Clin. Chemistry **4**, 278 (1958); vgl. diese Z. **170**, 460 (1959). — [3] Analyt. Chemistry **26**, 773 (1954); vgl. diese Z. **145**, 381 (1955). Ursula Baumann

Die Bestimmung von konjugierten 17-Hydroxycorticosteroiden (17-OHCS) in menschlichem periphären Blut kann nach F.-E. Krusius und M. Oka[1] auf einfache Weise durchgeführt werden. Die bei der Silber-Porter-Reaktion störenden Chromogene lassen sich durch Zusatz von Natriumhydrogensulfit weitgehend eliminieren. Bei diesem Verfahren, das sich bereits bei Harnanalysen bewährt hat[2], wird vor allem auch der störende Einfluß von Zuckern ausgeschaltet, was am Beispiel der Glucose nachgewiesen werden konnte. Der Extrakt nach der Hydrolyse mit β-Glucuronidase läßt sich nunmehr unmittelbar für die Silber-Porter-Farbreaktion verwenden. — *Arbeitsweise.* 0,5 ml 1 m Kaliumdihydrogenphosphatpuffer (p_H 4,5), 400 E β-Glucuronidase in 1 ml Wasser und 0,3 ml 5%ige Natriumhydrogensulfitlösung werden zu 5 ml heparinisiertem Plasma hinzugefügt. Man läßt bei 37° C im Dunkeln 48 Std stehen und extrahiert dann die Total-17-OHCS mit 25 ml dest. Dichlormethan. Die Farbreaktion mit Phenylhydrazin erfolgt dann wie bei R. E. Peterson, A. Karrer und S. L. Guerra[3] beschrieben. Die freien 17-OHCS bestimmt man auf gleiche Weise ohne β-Glucuronidase, die konjugierten 17-OHCS ergeben sich aus der Differenz Total- minus freie 17-OHCS.

[1] Scand. J. clin. Lab. Invest. **10**, 359—363 (1958). Kivelä Hosp., Helsinki (Finnland). — [2] Louis, L. H., P. A. Eiler, D. H. P. Streeten u. J. W. Conn: J. Lab. clin. Med. **48**, 922 (1956). — [3] Analyt. Chemistry **29**, 144 (1957); vgl. diese Z. **159**, 397 (1957/58). H. Pelzer

Hämoglobin. C. A. J. Goldberg[1] hat die früher beschriebene Methode[2] zur *elektrophoretischen Trennung der Humanhämoglobine*, die nach O. Smithies[3] *auf Stärkegel* möglich ist, modifiziert, indem die von M. C. Poulik[4] eingeführte besonders trennstarke *Elektrophorese mit diskontinuierlichem Puffersystem* auch auf diese Trennung angewendet wird. Zur Herstellung der Gelschicht (27 × 20 × 0,7 cm) werden 40—55 g Stärke in 400 ml Tris-EDTA-Pufferlösung [6,050 g Tris(hydroxymethyl)-aminomethan, 0,780 g Dinatriumäthylendiamintetraacetat-dihydrat und

0,460 g Borsäure in 2 l, 0,03 m, p_H 9,0] nach genau angegebener Methode gelöst, im Vakuum entlüftet und schließlich noch 45° C warm auf Glas gegossen. Das Gel erstarrt in 3—4 Std. Es wird durch aufgelegte Streifen mit den Elektrodentrögen verbunden, die mit Veronal-Pufferlösung gefüllt sind (0,06 m, p_H 8,6). Die Probe wird in einem 35×5 mm großen Streifen (Whatman 3 MM) aufgesogen (etwa 50 μl) und in einen senkrechten Schnittspalt eingelegt. In geschlossener Kammer wird dann 18 Std mit 240 V (etwa 25 mA) elektrolysiert. Die Auswertung erfolgt über die Aufnahme eines Diapositivs, welches densitometrisch vermessen wird. — Die verwendete Stärke ist nach J. C. SMALL[5] präpariert. Der Hämoglobin-A_2-Gehalt in 32 Hämolysaten schwankte zwischen 2,0 und 5,0% bei einem mittleren Fehler von $\pm$ 0,71. Bei an Thalassemie erkrankten Personen werden deutlich erhöhte Gehalte festgestellt.

[1] Clin. Chemistry **4**, 484—495 (1958). Univ. Philadelphia, Pa. (USA). — [2] GOLDBERG, C. A. J.: Scand. J. clin. Lab. Invest. **10**, 273 (1957). — [3] Biochemic. J. **61**, 629 (1955). — [4] Nature (London) **180**, 1477 (1957). — [5] J. Amer. chem. Soc. **41**, 113 (1919). K. CRUSE

Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Kohlenoxydhämoglobin im Blut geben F. FRETWURST und K. H. MEINECKE[1] an. Die Verff. reduzieren die Blutprobe mit alkalischer Dithionitlösung und messen die Extinktion der Lösung vor- und nachher. Oxyhämoglobin wird hierbei in Hämochromogen übergeführt, das ein völlig abweichendes Absorptionsspektrum gibt, während das Spektrum von Kohlenoxydhämoglobin bei gleicher Behandlung unverändert bleibt. Die Messung erfolgt bei Spektralphotometern bei 575 mμ, bei Filterphotometern bei 578 mμ. In diesem Bereich sinkt die Extinktion von Oxyhämoglobin zufolge der Reduktion auf etwa 14% der Anfangsextinktion ab. Das zu untersuchende Blut muß vorher mit 0,1%igem Ammoniak verdünnt und hämolysiert werden. Die Eichkurve, bei der die Extinktion der Lösung gegen den Gehalt an Kohlenoxydhämoglobin aufgetragen wird, ist leicht gekrümmt. Die Genauigkeit der Methode liegt bei $\pm$ 0,5—1,0%. — *Arbeitsweise.* 0,6 ml frisches Blut werden mit 100 ml 0,1%igem Ammoniak verdünnt. Bei geronnenem Blut, das unter reinem Paraffinöl entnommen wurde, wird das Öl und Serum abgegossen, der Blutkuchen aufgerührt und ein Teil davon soweit mit 0,1%igem Ammoniak verdünnt, bis die Extinktion bei 1 cm Schichtdicke maximal 1 beträgt. Man schwenkt die verdünnte Probe in einem Erlenmeyer-Kolben etwa 15 sec, um etwa vorhandenes Hämoglobin in Oxyhämoglobin überzuführen und mißt die Extinktion dieser Lösung gegen eine mit 0,1%igem Ammoniak gefüllte Küvette. Hierauf pipettiert man 10 ml dieser Lösung in ein neues Reagensglas, setzt 20—30 mg Natriumdithionit sowie 0,1 ml 30%ige Natronlauge hinzu und schüttelt um. Nach 10 min wird die Extinktion gemessen. Zur Aufstellung einer Eichkurve werden Lösungen aus dem Eluat von Nichtrauchern hergestellt und die Messungen wie vorhin durchgeführt. Anschließend sättigt man diese Lösung 15 min lang durch Einleiten von Leuchtgas mit Kohlendioxyd und bestimmt die Extinktion von entsprechend verdünnten Lösungen.

[1] Arch. Toxikol. **17**, 273—283 (1959). Allg. Krankenhaus St. Georg, Hamburg. G. KAINZ

Die Bestimmung von Porphobilinogen, Kopro- und Uroporphyrin in Urin und Gewebe beschreibt T. HEIKEL[1]. — *Arbeitsvorschrift.* Der, wenn nötig verdünnte Urin oder homogenisiertes Gewebe wird mit Dowex 2 (8% Vernetzung, 20 bis 50 mesh) geschüttelt, das Harz mit Wasser abgespült und Porphobilinogen und Koproporphyrin mit 50%iger Essigsäure eluiert. — *Porphobilinogen* wird bestimmt

indem man einen Teil dieser Lösung mit Ehrlichs Reagens (1 g p-Dimethylaminobenzaldehyd in 8 ml 70%iger Perchlorsäure gelöst und mit Eisessig auf 50 ml aufgefüllt) versetzt und die auftretende Färbung bei 555 mμ colorimetriert. Die Genauigkeit beträgt ± 6%. — Zur Bestimmung des *Koproporphyrins* neutralisiert man die essigsaure Lösung mit einer gesätt. Natriumacetatlösung gegen Kongorot, extrahiert mit Äther, wäscht diesen mit 3%iger Na-Acetatlösung, dann mit Wasser, extrahiert das Waschwasser nochmal mit Äther und extrahiert das Koproporphyrin aus den vereinigten Ätherextrakten mit 0,1 n Salzsäure, in der es bei 402, 430 und 380 mμ bestimmt wird. Die Genauigkeit beträgt ± 5% in Urin mit hohen Koproporphyrin-Konzentrationen, ± 10% bei niedrigen Konzentrationen und im Gewebe. — Zur Bestimmung des *Uroporphyrins* wird der Austauscher zunächst mit Wasser frei von Essigsäure gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet. Dann eluiert man das Uroporphyrin mit Chlorwasserstoff gesätt. Methanol, läßt die Lösung 24 Std (bis zur vollständigen Veresterung) im geschlossenen Gefäß stehen, verdünnt mit Wasser und schüttelt die Ester mit Chloroform aus. Man läßt das Chloroform verdunsten, hydrolysiert 4 Tage mit 7 n Salzsäure und colorimetriert bei 410, 430 und 380 mμ. Die Genauigkeit beträgt ± 10% bei in vivo-Versuchen, ± 5% bei in vitro-Bestimmungen und der Bestimmung in reinen Lösungen.

[1] Scand. J. clin. Lab. Invest. **10**, 193—195 (1958). Univ. Helsinki (Finnland).
Ursula Baumann

Eine Methode zur Bestimmung von Ooporphyrin (Protoporphyrin) in Eierschalen geben L. Schwarz, W. Deckert und H. Ketels[1] an. Bei dem Verfahren wird die Hauptmenge der Calciumsalze, die stören würde, zurückgehalten. Kleine Mengen Calcium und sämtliche anderen Begleitstoffe, die noch mit in den Extrakt hineingehen, stören die Bestimmung nicht. Sie beruht auf der bekannten Protoporphyrinbestimmung durch Auswerten der Extinktion zwischen 400 und 410 mμ. — *Ausführung.* Etwa 0,5 g enthäutete und zerkleinerte Eierschalen übergießt man in einem Reagensglas mit 10 ml 7,2%iger (2 n) methanolischer Salzsäure. Nach 1 Std filtriert man durch einen kleinen Trichter, in dessen Hals ein fest gestopfter Wattebausch sitzt. In der 1 cm-Küvette mißt man bei obiger Wellenlänge die Extinktion gegen die benutzte methanolische Salzsäure. Die Werte entnimmt man einer Eichkurve, bei der die Extinktion auf der Ordinate gegen 1—8 μg Protoporphyrin/ml auf der Abszisse eingetragen ist. In Tabellen sind die Werte einer großen Zahl verschiedener Eier in Milligrammen/Kilogrammen Schale aufgeführt. Sie liegen zwischen 0 und 91,5.

[1] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **312**, 37—44 (1958). Hyg. Inst., Hamburg.
E. Müller, Würzburg

Über Papierchromatographie, Identifizierung und colorimetrische Bestimmung von 5-Hydroxyindolessigsäure (I) in Urin berichten H. Wachsmuth und L. van Koeckhoven[1]. — *Papierchromatographie.* Bei der absteigenden Entwicklung von I mit dem von Udenfriend u. Mitarb.[2] vorgeschlagenen Fließmittel Propanol-Wasser (5 : 1) zeigt die Substanz R_f 0,74, bei aufsteigender Entwicklung R_f 0,38. Collidin-Wasser (125 : 44) in gesätt. Ammoniakatmosphäre ergibt absteigend den R_f-Wert 0,53, mit Butanol-Essigsäure-Wasser (7 : 2 : 1) wird bei absteigender P-chr R_f 0,70 erhalten. — *Isolierung von I.* Man versetzt entsprechend der Methode von Udenfried[2] 6 ml des zu prüfenden Harnes mit 6 ml einer 0,5%igen Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in 2 n Salzsäure, gibt nach 30 min 25 ml Chloroform zu, schüttelt um und zentrifugiert. Nach nochmaliger Extraktion mit Chloroform entnimmt man 10 ml der wäßrigen Phase, gibt 4 g Natriumchlorid und 25 ml Äther zu, schüttelt 5 min lang, trennt die untere Schicht ab, schüttelt den Äther

während 5 min mit 1,5 ml Phosphatpuffer von p_H 7 aus und trennt diesen ab. — *Nachweisreaktionen. A.* Man versetzt 1 ml des I-haltigen Extraktes der Reihe nach mit 1 ml 2%iger Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung, 1 ml 0,6%iger Eisen(III)-chloridlösung und 3 ml konz. Salzsäure und bestimmt nach 30 min die Lichtabsorption des entstandenen Farbstoffes bei 650 mμ. — *B.* Zu 1 ml der I-Lösung gibt man 0,5 ml gesätt. wäßrige Vanillinlösung, 0,5 ml 2%ige wäßrige Gelatinelösung und 8 ml konz. Salzsäure und ermittelt nach 2stündigem Stehen unter Lichtabschluß die Extinktion des Ansatzes bei 570 mμ. — *C.* Man dampft 1,5 ml der I-Lösung zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in 1,5 ml Alkohol auf, gibt 0,5 ml 0,25%ige alkoholische 1,4-Naphthochinonlösung und 8,0 ml 85%ige Phosphorsäure zu und schüttelt kräftig. Die im Verlaufe von 1 Std entstehende Gelbfärbung besitzt ein Absorptionsmaximum bei 450 mμ und zeigt im UV-Licht stark gelb-orange Fluorescenz. — *D.* Man löst den Rückstand der I-Lösung in 5 ml Essigsäure, gibt 0,5 ml einer Lösung von 100 mg Xanthydrol in 20 ml Essigsäure, die gegebenenfalls zentrifugiert worden ist, zu, füllt auf 7 ml auf und versetzt mit 0,1 ml 85%iger H_3PO_4. Im siedenden Wasserbad entwickelt sich innerhalb von 10 min ein Farbstoff mit dem Absorptionsmaximum 650 mμ. Diese Farbreaktionen können auch zur Sichtbarmachung von I auf Papierchromatogrammen angewendet werden. Eine Tabelle im Original gibt weitere Farbreaktionen für I sowie die entsprechenden Färbungen mit *Indol, Skatol, Tryptophan* und *Serotonin* an.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 438—443 (1959). Hosp. Stuivenberg, Anvers (Belgien). — [2] Udenfriend, S., E. Titus u. H. Weissbach: J. biol. Chemistry **216**, 499 (1955); vgl. diese Z. **153**, 79 (1956). K. Söllner

Die gleichzeitige colorimetrische Bestimmung von Isoniazid (I) und d-Cycloserin (II) in Serum kann nach V. Scardi und V. Bonavita[1] nach folgendem *Verfahren* ausgeführt werden: Man mischt in einem Zentrifugenglas 1 ml frisches Serum mit 2 ml Wasser, gibt 1 ml 20%ige wäßrige Metaphosphorsäurelösung zu, schüttelt gut durch, läßt 10 min lang bei Raumtemperatur stehen und zentrifugiert 10 min lang mit 4000 U/min. Dann überführt man 2 ml des blanken Zentrifugates in eine Küvette, gibt 0,5 ml 16,5%ige Diammoniumphosphatlösung zu, schüttelt gut um, versetzt dann mit 0,5 ml 0,4%iger Natriumpentacyanoamminferrat(III)-lösung, schüttelt wieder um und ermittelt in einem Beckman-Spektrophotometer nach 10 min die Extinktion der inzwischen gebildeten Farbstoffe für I bei 430 mμ unter Vorschaltung von Filter Nr. 42 und für II bei 630 mμ mit Filter Nr. 64. Durch Vergleich mit Eichkurven, die man durch analoge Behandlung 0,1%iger wäßriger Lösungen von I und II erhält, läßt sich der Gehalt des Serums an beiden Substanzen ablesen. Den Leerwert ermittelt man mit den mit Wasser verdünnten Reagentien (Absorptions- und Eichkurven im Original).

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 161—164 (1959). Univ. Neapel (Italien). K. Söllner

Die Bestimmung von Pyrazinamid (I), 1-Pyrazolyl-2-isonicotinylhydrazin (II) und p-Pyrazinamidosalicylsäure (III) in Urin und anderen Körperflüssigkeiten führt H. Sezaki[1] nach folgender Methode durch: Man läßt das Analysenmaterial über eine Aluminiumoxydsäule laufen, wodurch II adsorbiert wird. Es kann nach seiner Eluierung mittels der Nitroprussidnatrium-Methode colorimetrisch bestimmt werden. Beim weiteren Passieren der Testflüssigkeit durch eine säurebehandelte Aluminiumoxydkolonne wird III zurückgehalten. Man bestimmt es nach der Bromcyan-Methode als Isonicotinsäure. I bleibt im Durchlauf und kann mit Cyanbromid und Nitroprussidnatrium bestimmt werden.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **78**, 1215—1220 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Med. Fac., Univ. Kyoto (Japan). K. Söllner

Über die Trennung von Desoxyribonucleinsäure (DNS) und Ribonucleinsäure (RNS) ohne Verwendung von Enzym berichtet K. S. KIRBY[1]. Wenn man *Rattenleber* mit 0,15 m Phenolphthaleindiphosphat zu einem viscosen Brei homogenisiert, mit Phenol schüttelt und dann zentrifugiert, erhält man zwei gut getrennte Schichten und einen Bodensatz, der sämtliche DNS enthält, die sich mit 20%igem Natriumacetat extrahieren läßt. Nach Trennung von Glykogen erhält man nur mit Spuren von *Lysin*, *Arginin*, *Asparagin-* und *Glutaminsäure* verunreinigte, RNS-freie DNS.

[1] Biochemic. J. **71**, 27 P (1959). Chester Beathy Res. Inst., Royal Cancer Hosp., London (England). E. MÜLLER, Würzburg

Über die Störung durch Phenole bei der fluorimetrischen Bestimmung von Nucleotiden berichtet A. M. MAYER[1]. Die von O. H. LOWRY, N. R. ROBERTS und J. I. KAPPHANN[2] angegebene Methode zur Bestimmung von DPN, TPN, DPNH und TPNH läßt sich auf Pflanzenextrakte nicht anwenden, da die mehr oder weniger reichlich vorhandenen Phenole die Fluorescenz stark stören.

[1] Experientia (Basel) **15**, 158 (1959). Low Temp. Res. Stat., Cambridge (England). — [2] J. biol. Chemistry **224**, 1047 (1957); vgl. auch diese Z. **166**, 240 (1959). E. MÜLLER, Würzburg

Über die papierchromatographische Trennung cyclischer Nucleotide berichtet J. STOCKX[1]. Mit einem Laufmittel aus 9,6 g $(NH_4)_2CO_3$ in 250 ml Wasser + 750 ml Isopropanol lassen sich auf Whatman-Papier Nr. 1 oder 3 im absteigenden Verfahren nach abnehmenden R_f-Werten *Adenosin-2′-3′-cyclophosphat*, *Uridin-2′-3′-cyclophosphat* und *Cytidin-2′-3′-cyclophosphat* trennen. Da die R_f-Werte sehr klein sind und eng beieinander liegen, läßt man unter Abtropfen 60 Std laufen und trägt zum Vergleich authentische Substanzen mit auf. Zum Sichtbarmachen stellt man photographische Kontaktaufnahmen in UV-Licht her. Eine Bestimmung wird dadurch beeinträchtigt, daß wahrscheinlich eine teilweise Hydrolyse der cyclischen Ester eintritt.

[1] Naturwissenschaften **45**, 570 (1958). Univ. Gent (Belgien). E. MÜLLER, Würzburg

Quantitative Bestimmung von Azur A in Urin. B. KLEIN und M. WEISSMAN[1] modifizieren die von H. L. SEGAL u. Mitarb.[2] beschriebene Methode. Die Ausscheidung des Farbstoffes, der auf einem Austauscherharz verabreicht wird, mit dem Urin ist ein Maß für die Acidität des Magensaftes. Bis zu 0,3 mg zeigen eine Anacidität, mehr als 0,6 mg eine Hyperacidität an. — *Ausführung.* Die Vorbereitung der zu untersuchenden Person erfolgt wie beschrieben[2]. Man versetzt je 10 ml des vor der Untersuchung und des 2 Std nach Verabreichung des Farbstoffes gewonnenen Urins in einem 15 ml-Zentrifugenglas mit 0,1 ml Kupfersulfat-Reagenslösung (0,2 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ in 50 ml Wasser gelöst und mit konz. Salzsäure auf 100 ml aufgefüllt), erhitzt 10 min im siedenden Wasserbad, füllt nach dem Abkühlen auf 10 ml auf und zentrifugiert 2 Std später 10 min lang. Dann verdünnt man je 1 ml der überstehenden Lösung mit Wasser auf 10 ml und mißt die Extinktion bei 620 mμ gegen die Kontrollprobe als Nullwert. Die Menge Azur A wird mit Hilfe einer Eichkurve ermittelt.

[1] Clin. Chemistry **5**, 115—118 (1959). Veterans Admin. Hosp., Bronx, N. Y. (USA). — [2] SEGAL, H. L., L. L. MILLER u. E. J. PLUMB: Monographs on Therapy, Squibb Inst. Med. Res. **2**, 147 (1947). URSULA BAUMANN

Über die Bestimmung von Angiotensin (Hypertensin) im Blut berichten A. C. Paladini, E. Braun-Menéndez, I. S. del Frade und Z. M. Massani[1]. Es handelt sich um eine Modifikation der Angaben von L. T. Skeggs, J. R. Kahn und N. P. Shumway[2] sowie J. R. Kahn, L. T. Skeggs, N. P. Shumway und P. E. Wisenbaugh[3]. Die Änderungen bestehen im wesentlichen in folgendem: Statt 250 ml Blut benötigt man nur 50 ml, die in Äthanol aufgefangen werden. Aus dem Filtrat adsorbiert man Angiotensin an Dowex 50-X2, aus dem man es mit Alkali eluiert und dann an jungen nephrectomierten Ratten bestimmt. Der mittlere Fehler beträgt $\pm 11\%$ ($\pm 14-21\%$). Für die Injektion bei den Ratten benutzen Verff. eine mit Mikrometerschraube bediente Tuberkulinspritze, die im Schnitt abgebildet ist. Für jede Bestimmung müssen mit Standardpräparaten Blutdruckeichkurven aufgestellt werden, aus denen man die Werte abschätzt. Die sehr ausführlichen Versuchsbedingungen müssen genau eingehalten werden.

[1] J. Lab. clin. Med. **53**, 264—271 (1959). Univ. Buenos Aires (Argentinien). — [2] Circulation **3**, 384 (1951). — [3] J. exper. Med. **95**, 523 (1952).

E. Müller, Würzburg

Anwendung einer Celluloseacetat-Folie für die Eiweißelektrophorese. A. Oriol-Bosch und K. D. Voigt[1] haben über *vergleichende elektrophoretische Messungen auf Papier* (Schl. & Sch. 2043a) *und auf Celluloseacetat-Folie* (CAF) berichtet und insbesondere die Adsorption, die Trennschärfe und die Wanderungsgeschwindigkeit, aber auch die Auswertbarkeit bei der *Eiweißelektrophorese* an beiden Trägern verglichen. Ausgangsmaterial war Sammelplasma (bei 4° C) neben *pathologischen Sera.* Elektrolysiert wurden stets 0,01 ml bei einem p_H-Wert 8,8 mit 400 V nach der früher beschriebenen Methode[2], was beim Papier einem Strom von 1,96 mA, bei CAF von 1,53 mA (11 V/cm) je Streifen entspricht (am Ende der Elektrolyse nach 2 Std 2,85 bzw. 2,00 mA). Gefärbt wird nach W. Grassmann, ausgewertet nach der Elutionsmethode bzw. durch Transparenzphotometrie mit Paraffin. Die Elektroendoosmose wird mit Dextran- und reinen Albuminlösungen bestimmt. Die mechanischen Beanspruchungen gegenüber sehr empfindliche CAF wird ohne Beschwerden in die Kammer eingelegt und nach der Elektrolyse bei 90° C auf einem Holzrahmen getrocknet. Gefärbt wird am besten mit PAS, da Sudanschwarz von CAF nicht eluierbar ist. Nach dem Färben läßt man abtropfen und trocknet zwischen mit Glasplatten beschwertem Filterpapier. Albumin wandert auf beiden Trägern gleich schnell, *γ-Globulin* auf CAF langsamer als auf Papier (verstärkte Elektroendoosmose). Bei CAF ist stets eine Präalbuminfraktion erkennbar sowie eine deutliche Trennung der *β-Globuline.* Die Trennung ist auf CAF deutlich besser, auch tritt mangels unspezifischer Adsorption keine Schleppenbildung auf. Der Albuminwert wird auf CAF deutlich höher, der γ-Globulinwert dagegen geringer als auf Papier erhalten. Im übrigen sind die Werte wenig verschieden, wenn die Elutions- oder die Transparenz-Methode verwendet wird. Bei pathologischen Proben können sehr deutliche Unterschiede festgestellt werden.

[1] Klin. Wschr. **37**, 758—761 (1959). II. Med. Universitätsklinik, Hamburg-Eppendorf. — [2] Holt, C. v., K. D. Voigt u. K. Gaede: Biochem. Z. **323**, 345 (1952).

K. Cruse

Einige Einzelheiten zur Technik der Papierelektrophorese für die Bestimmung der Eiweißfraktionen des Blutes teilt Van Che-Bin[1] mit. Die Elektrophoresekammer ist aus Plexiglas und gestattet den Fortgang der Elektrophorese zu verfolgen. Dazu gibt man auf einen Streifen mit der Blut- oder Plasmaprobe gleich eine geringe Menge Bromphenolblaulösung. — Als Pufferlösung wird ein Veronal-Medinal-Puffergemisch für p_H 8,6 empfohlen. — Die Papierstreifen sollen nicht, wie manchmal empfohlen, in der Pufferlösung gekocht werden, da sich der p_H-Wert

der Lösung durch verdampfendes Wasser ändert, sondern werden nur vorher getränkt. — Die verwendeten Papierstreifen sind 40 cm lang und 3 cm breit. Die getränkten Streifen lassen bei einer Gleichspannung von 150 V einen Strom von 8 mA durch. — Zur Entwicklung des Pherogramms wird eine Lösung folgender Zusammensetzung angegeben: 0,5 g Bromphenolblau, 10 g Sublimat und 20 ml Eisessig mit Wasser auf 1 l aufgefüllt. In diese Lösung legt man die Streifen 30 min zur Entwicklung. Dann wäscht man 30 min in 2%iger Essigsäure den Entwickler aus und trocknet an der Luft. — Bei dieser Ausführungsart konnten folgende Eiweißfraktionen erhalten werden: Albumin, α_1-Globulin, α_2-Globulin, β_2-Globulin, manchmal auch β_1-, β_2- und β_3-Globulin, γ-Globulin, bisweilen auch γ_1-Globulin und γ_2-Globulin. Bei der Elektrophorese von Plasma liegt zwischen β- und γ-Globulin die Fibrinogenfraktion. Die einzelnen Fraktionen kann man zur quantitativen Bestimmung ausschneiden, mit 0,01%iger Natronlauge eluieren (6 ml für die Globulinfraktionen, 12 ml für Albumin) und photocolorimetrisch bestimmen.

[1] Lab. Delo **5**, Nr. 2, 8—16 (1959) [Russisch]. Fak. f. Therapie, I. Med. Inst. Leningrad. H. Nieswand

Analyse immunoelektrophoretischer Eiweißfraktionen von Humanserum. J. M. Fine und J. Loeb[1] haben die Eiweißfraktionen von Humanserum nach elektrophoretischer Trennung auf Stärkegel nach einem früher beschriebenen Verfahren[2] eluiert und nach Konzentrierung durch Lyophilisierung immunoelektrophoretisch nach P. Grabar und C. H. Williams[3] analysiert. Die Fraktionen erwiesen sich zum Teil als heterogen, so daß die Immunoelektrophorese zur Prüfung der Einheitlichkeit solcher Fraktionen empfohlen wird. Das Stärkegel wird nach Ausführung der Elektrophorese mit Bromphenolblau angefärbt, so daß eine gute Trennung der Fraktionen möglich ist, die dann einzeln mit 20 ml physiologischer Kochsalzlösung eluiert (kochen, zentrifugieren), lyophilisiert und in 1 ml Wasser aufgenommen und der Immunoelektrophorese in Gelatine unterworfen werden. Die *Albumin-*, *Postalbumin-*, *β-Lipoprotein-* und *γ-Globulin*-Fraktionen sind immunologisch einheitlich.

[1] Experientia (Basel) **15**, 59—61 (1959). Centre Nation. Transfusion Sanguine, Paris (Frankreich). — [2] Fine, J. M., J. Loeb u. C. Waszczenko-Z.: Nature (London) **182**, 452 (1958). — [3] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **10**, 193 (1933); **17**, 67 (1955). K. Cruse

Über die Identifizierung menschlicher Serumproteine, die Eisen, Kupfer und Schilddrüsenhormone binden, mittels Stärkegelelektrophorese berichtet A. C. Allison[1]. Unter Verwendung authentischer Eiweißkörper, von ^{59}Fe und ^{131}J gelingt es, zu zeigen, daß Eisen an β-Globulin, Kupfer an Coeruloplasmin, das mit dem schnellen α_2-Globulin (Fα_2) identisch wandert, und Thyroxin an Präalbumin gebunden wird. Bei manchen Familien kommen 2 β-Globuline vor, die auch verschieden schnell wandern, wie aus Versuchen mit der Mikroimmunoelektrophorese hervorgeht. Die Ergebnisse sind mit Wanderungsmustern und graphischen Darstellungen der Radioaktivität belegt und werden an Hand einschlägiger Literatur besprochen.

[1] Experientia (Basel) **15**, 281—284 (1959). Nat. Inst. Med. Res., London (England). E. Müller, Würzburg

In einem Beitrag zur Kupfersulfatmethode für die Serumprotein-Bestimmung[1] ermitteln R. Barkman und H. Möllerberg[2] die Fehler, die bei nicht ganz exakter Verdünnung der erforderlichen Kupfersulfatlösungen auftreten. Es empfiehlt sich

danach, die Versuchslösungen aus Vorratslösungen der Dichte $D_4^{20} = 1{,}1000$ herzustellen und die gewünschte Dichte als D_4^{20} zu überprüfen.

[1] Moore, N. S., and D. D. van Slyke: J. clin. Invest. **8**, 337 (1930). — Phillips, R. A., D. D. van Slyke, P. B. Hamilton, V. P. Dole, K. Emerson jr. and R. M. Archibald: J. biol. Chemistry **183**, 305 (1950). — Plimmer, R. H. A.: Biochemic. J. **38**, proc. VII (1944). — [2] Scand. J. clin. Lab. Invest. **10**, 427—428 (1958). Karolinska Sjukhuset, Stockholm (Schweden). Ursula Baumann

Über Störreaktionen zwischen Farbstoff und Serumproteinen bei der Papierelektrophorese berichten V. Scardi und V. Bonavita[1]. An Hand eigener Versuche und der einschlägigen Literatur diskutieren Verff. die Fehler, die bei der direkten photometrischen Auswertung von Eiweißpherogrammen auftreten können. Sie sind häufig durch Varianten in der Farbstoffadsorption bedingt. Bei Einhalten geeigneter Bedingungen lassen sich die Fehler ausschalten, so daß man reproduzierbare Werte erhält, die mit denen anderer Methoden übereinstimmen. Gute Werte erhält man 1. mit *Azocarmin B* nach V. Scardi, A. Orengo und E. Romano[2], 2. mit *Amidoschwarz 10 B* nach W. Grassmann und K. Hannig[3] und 3. mit *Bromphenolblau* nach folgendem *Verfahren*: Die Streifen werden 30 min in einer Lösung gefärbt, die man durch vorsichtiges Mischen von 2 Ansätzen erhält: a) 0,1 g Bromphenolblau löst man in 15 ml 95%igem Äthanol und verd. tropfenweise mit 30 ml Wasser; b) 5 g Zinksulfatheptahydrat löst man in 50 ml Wasser. Nach dem Mischen setzt man 5 ml Eisessig hinzu. Man spült mindestens 3mal mit 5%iger Essigsäure. Alle Pherogramme laufen nach V. Scardi[4] 3,5—4 Std in Veronalpuffer von p_H 8,6, Ionenstärke 0,06, mit 1,5 mA. Sie werden 15 min bei 105° C vor dem Färben getrocknet.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 322—328 (1959). Univ. Neapel (Italien). — [2] Boll. Soc. ital. Biol. sper. **31**, 1327 (1955). — [3] Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **290**, 1 (1952); vgl. diese Z. **142**, 294 (1954). — [4] Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **30**, 533 (1954). E. Müller, Würzburg

Serum-Albuminbestimmung. J. Pieper[1] hat systematische Versuche zur *quantitativen Serum-Albuminbestimmung mittels Papierelektrophorese* ausgeführt und in einer vorläufigen Mitteilung besonders die Adsorption und eine mangelhafte Erfassung des Albumins als Fehlerquellen festgestellt, die für die zu niedrigen Befunde gegenüber der freien Elektrophorese maßgebend sind. Als beste Methode wird die Verwendung von Membranfolie (Schl. & Sch.) als Trägermaterial und die Elution nach E. B. M. De Jong[2] mit Verwendung des Korrekturfaktors 1,44 empfohlen. In 12 Elektrophoresen wurden dann Albumin-Mittelwerte erhalten, die von denen nach der freien Elektrophorese nach Antweiler kaum abweichen.

[1] Klin. Wschr. **37**, 609—610 (1959). Univ. Münster i. W. — [2] Rec. Trav. chim. Pays-Bas **74**, 1290 (1955); vgl. diese Z. **153**, 395 (1956). K. Cruse

Die adsorptionschromatographische Untersuchung von Serumlipoiden auf Kieselgelplatten nach einer von E. Stahl[1] ausgearbeiteten und hier modifizierten Methode beschreibt H. Weicker[2]. *Cholesterin* und seine Ester, *Lecithin*, *Carotin* und einige *Fettsäuren* können durch R_f-Wert, Farbe und Fluorescenz in langwelligen UV-Licht identifiziert und Konzentrationsunterschiede zwischen 25 und 50 mg% geschätzt werden. Einige Substanzen können noch in Mengen zwischen 10—20 μg nachgewiesen werden. — *Arbeitsweise.* Die Kieselgelplatten werden nach Stahl hergestellt, indem man Glasplättchen mit einer 250 mμ starken Schicht Kieselgel bestreicht und sie 30 min bei 100° C trocknet. Die Extraktion der Lipoide wird nach einer von E. Schmidt v. Elmendorf[3] entwickelten modifizierten Soxhlet-Methode durchgeführt. Nach dem Auftragen der Substanzen (6 μl bei

Gemischen, 2—3 μl bei reinen Stoffen) stellt man die Platten zunächst in ein Propanol-Ammoniakgemisch (2 : 1), das nicht älter als 3 Tage sein darf (Abnahme der Ammoniakkonzentration). Die Chromatographiekammer muß 2 Std vor Versuchsbeginn mit Lösungsmittel beschickt sein. Nachdem das Gemisch vom Auftragspunkt der Substanzen an 30 mm gestiegen ist, nimmt man die Platten heraus und überführt sie, sobald alles Lösungsmittel verdunstet ist, in ein Chloroform-Benzolgemisch (3 : 2). Man chromatographiert aufsteigend bis zur 100 mm-Marke. (Dauer beider Vorgänge etwa 40—60 min.) Dann dreht man die Platte um 180° und chromatographiert rückläufig mit Tetrachlorkohlenstoff. Die Substanzen werden mit Antimontrichlorid sichtbar gemacht. Nach Erhitzen (10 min, 110° C) erscheinen Cholesterin, die Ester, Lecithin und einige Fettsäuren als grauviolette bis rotviolette Flecken. Carotin wird vor dem Erhitzen blau. Alle Flecke fluorescieren im langwelligen UV-Licht deutlich. Mit Hilfe dieser Methode gewinnt man einen Überblick über die Gesamtlipoide. Zur genaueren Untersuchung der einzelnen Stoffe ist eine „gezielte" Chromatographie mit dem am besten geeigneten Lösungsmittel und unter Umständen eine andere Färbemethode anzuwenden.

[1] Chemiker-Ztg. **82**, 323 (1958). — [2] Klin. Wschr. **37**, 763—767 (1959). Univ. Heidelberg. — [3] Z. ges. exp. Med. **130**, 142 (1958). Ursula Baumann

Über die Isolierung cytoplasmatischer Partikelfraktionen aus tierischem Gewebe mit dem Dichtegradientenzentrifugieren berichtet J. F. Thomson[1]. Neben Saccharoselösungen mit steigendem Dichtegradienten eignen sich besonders gut entsprechende Lösungen von Polyvinylpyrrolidon. Wegen des größeren Molekulargewichtes sind die osmotischen Verhältnisse günstiger, allerdings bedingt die größere Viscosität höhere Umdrehungszahlen. Es lassen sich Unterschiede zwischen Partikeln gesunder und kranker Gewebe feststellen, wie aus einem Diagramm der *Cytochromoxydaseverteilung im Rattenthymus* nach Totalröntgenbestrahlung mit 600 r hervorgeht. Für beide Dichtegradientenlösungen entwickelt Verf. Formeln zur Berechnung der Teilchengröße.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 836—838 (1959). Argonne Nat. Lab., Lemont, Ill. (USA). E. Müller, Würzburg

Über die Trennung von Antikörpern mittels Stärkezonenelektrophorese berichten P. Stelos und W. H. Taliaferro[1]. Bei der Stärkeelektrophorese von *Kaninchenantiserum* gegen rote Schafblutkörperchen erhält man im frühen Stadium der Immunisierung nur eine Antikörperfraktion, die zwischen β- und γ-Globulin liegt. Im späteren Stadium tritt dann noch eine kleinere Antikörperfraktion auf, die etwas langsamer als γ-Globulin wandert. Analog liegen die Verhältnisse bei Antiserum gegen Meerschweinchenniere, während bei *Anti-Menschen-A-Erythrocyten* nur eine Fraktion zwischen β- und γ-*Globulin* auftritt. Das Mol.-Gew. dieser Fraktion beträgt $\sim 10^6$, das der langsam wandernden $\sim 16 \cdot 10^4$. Die Versuche werden in üblicher Weise mit Veronalpufferlösung von p_H 8,6 und einer Ionenstärke von 0,1 durchgeführt, sie sind mit Kurven und Tabellen belegt.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 845—848 (1959). Univ. Chicago, Ill. (USA).
E. Müller, Würzburg

Die Darstellung von Substraten und Fermenten und die quantitative Bestimmung von Zwischenprodukten und Fermenten des oxydativen Pentosephosphatcyclus wird von P. Srere, J. R. Cooper, M. Tabachnick und E. Racker[1] und J. Cooper, P. Srere, M. Tabachnick und E. Racker[2] untersucht. Alle auftretenden Zwischenverbindungen werden dadurch bestimmt, daß man sie durch die zugehörigen Fermente spezifisch angreift und die Änderung der Extinktion, die bei der Oxydation oder Reduktion der Pyridinnucleotide auftritt, bei 340 mμ bestimmt.

Die benötigten Substrate und Fermente werden nach bekannten Methoden dargestellt, deren exakte Durchführung außerordentlich reine Präparate liefert. Die Spezifität der Analysen wird durch deren Verwendung erheblich gesteigert, so daß es möglich ist, Hexose- und Pentosephosphatester ohne vorherige Dephosphorylierung oder Fraktionierung nebeneinander zu bestimmen. Dargestellt und bestimmt werden: *Glucose-* und *Fructose-6-phosphat, Fructose-1,6-diphosphat, Sedoheptulose-7- phosphat, Sedoheptulose-1,7-diphosphat, Ribose-, Ribulose-* und *Xylulose-5-phosphat, Erythrose-4-phosphat, Dioxyacetonphosphat, Hexokinase, Glucose-6-phosphat-Dehydrogenase, 6-Phosphogluconat-Dehydrogenase, Ribose-5-phosphat-Isomerase, Xylulose-5-phosphat-Epimerase* und *Transketolase*, dargestellt außerdem *Aldolase, Triosephosphat-Isomerase, α-Glycerophosphat-Dehydrogenase, Glycerinaldehyd-3-phosphat-Dehydrogenase.*

[1] Arch. Biochem. Biophysics **74**, 295—305 (1958). Public Health Res. Inst., Inc. New York (USA). — [2] Arch. Biochem. Biophysics **74**, 306—314 (1958).

Ursula Baumann

Eine Methode zur Bestimmung von Arylsulfatase A und B in Menschenharn geben H. Baum, K. S. Dodgson und B. Spencer[1] an. Nach eingehenden Untersuchungen ist es Verff. gelungen, Arylsulfatase A und B nebeneinander durch Auswahl jeweils optimaler Bedingungen und Hemmung des anderen Partners unter Anwendung von Kalium-2-hydroxy-5-nitrophenylsulfat (Nitrocatechinsulfat, NCS) als Substrat zu bestimmen. — *Ausführung.* Bei 0°C aufbewahrten Sammelharn stellt man auf p_H 6,0—6,3 ein, zentrifugiert und dialysiert 4 ml Überstand unter Rühren 18 Std gegen öfter gewechseltes Leitungswasser bei 0—2° C. Das Dialysat füllt man mit Leitungswasser auf 6 ml auf. — *1. Arylsulfatase A.* 0,5 ml Dialysat inkubiert man 1 Std bei 37,5° C mit 0,5 ml folgender Lösung A: 0,01 m NCS in 0,5 m Natriumacetat-Essigsäurepufferlösung vom p_H-Wert 5, die $5 \cdot 10^{-4}$ m $Na_4P_2O_7$ und 10% (G./V.) Natriumchlorid enthält. Nach Zugabe von 1,5 ml n Natronlauge mißt man in der 1 cm-Küvette die Extinktion (T) des freigesetzten 4-Nitrocatechin bei 515 mμ. Eine Kontrollbestimmung (C) führt man aus, indem man Dialysat und Lösung A getrennt inkubiert und unmittelbar vor Zusatz der Natronlauge mischt. Die Menge freigesetztes 4-Nitrocatechin in μg/Std/ml Harn ist gegeben durch $[(T-C) \cdot 155 \cdot 10^6 \cdot 2{,}5 \cdot 6]/(12{,}400 \cdot 10^3 \cdot 0{,}5 \cdot 4) = (T-C) \cdot 94$. 155 und 12,400 sind Molgewicht bzw. Molekularextinktionskoeffizient von 4-Nitrocatechin. Die anderen Zahlen ergeben sich aus der Vorschrift. — *2. Arylsulfatase B.* 1,2 ml Dialysat inkubiert man bei 37,5° C mit 1,2 ml Lösung B: 0,05 m NCS in 0,5 m Natriumacetat-Essigsäurepufferlösung vom p_H-Wert 6, die 10^{-2} m Bariumacetat enthält. Nach 30 und 90 min entnimmt man je 1 ml, setzt 1,5 ml n Natronlauge zu, mißt die Extinktion wie unter A und macht entsprechende Kontrollbestimmungen. Die korrigierten Meßwerte ($E_{30\,min}$ und $E_{90\,min}$) trägt man gegen die Zeit auf und extrapoliert die Gerade zur Zeit 0 zurück. Der so erhaltene Schnittpunkt (X) ist ein ungefähres Maß für die vorhandene Arylsulfatase A. Diese Menge durch 5 dividiert (0,2 X) ist das Maximum der hier beteiligten Arylsulfatase A. Das durch Arylsulfatase B freigesetzte 4-Nitrocatechin in μg/Std/ml Harn ist gegeben durch $(E_{90\,min} - E_{30\,min} - 0{,}2\,X) \cdot 94$. In einer Tabelle sind die Werte von 10 gesunden Männern zusammengestellt.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 453—455 (1959). Univ. Wales, Cardiff (England).

E. Müller, Würzburg

Über eine einfache Methode zur Bestimmung von Carbohydrasen berichtet R. W. P. Master[1]. Es handelt sich um Rundfilterpapierchromatographie, bei der man die Enzymansätze mit Vergleichssubstanzen laufen läßt. — *Ausführung.* Auf einem Zentralkreis von 3 cm Durchmesser eines 18 cm Rundfilters trägt man an

verschiedenen Punkten (bis 12) die Ansätze und Vergleichssubstanzen auf. Die Ansätze bestehen aus 1,0 ml 10,0%iger Maltoselösung + 1,0 ml Pufferlösung, deren p_H-Wert dem Enzymoptimum entspricht, + 2,0 ml dialysierte Enzymlösung. Man inkubiert 24 Std bei 37° C und trägt 10 μl auf. Man entwickelt mit Butanol-Aceton-Wasser (20:70:10) und macht durch Besprühen mit Triphenyltetrazoliumchlorid nach K. V. Giri und V. N. Nigam[2] sichtbar.

[1] Experientia (Basel) **15**, 123—124 (1959). Wilson College, Bombay (Indien). — [2] J. Ind. Inst. Sci. **36**, 49 (1944). E. Müller, Würzburg

Eine Methode zur fluorimetrischen Bestimmung der Aktivität der Glutaminsäure-Oxalessigsäuretransaminase im Serum teilen T. Laursen und G. Espersen[1] mit. Die Fermentaktivität ist durch die Menge des gebildeten Oxalacetates gegeben. Dies wird durch Äpfelsäuredehydrogenase in Anwesenheit von DPNH spezifisch in Äpfelsäure verwandelt, wobei DPN entsteht, das mengenmäßig dem Oxalacetat entspricht. Zur Auswertung wird die intensive Fluorescenz benutzt, die das Kondensationsprodukt von DPN mit Methyläthylketon zeigt[2]. — *Ausführung.* In einem 10 ml-Zentrifugenglas mit rundem Boden mischt man 0,2 ml Serum, 0,3 ml Nicotinsäureamidlösung (1 g/100 ml 0,067 m Phosphatpufferlösung von p_H 7,4), 0,05 ml DPNH-Lösung (6 mg/ml 0,10 m Trishydroxymethylaminomethanpufferlösung von p_H 8,0), 0,05 ml Äpfelsäuredehydrogenaselösung (Kristallsuspension von etwa 1 mg Enzymeiweiß/ml, 1 : 10 mit obiger Phosphatpufferlösung von p_H 7,4 verdünnt) und 0,2 ml 0,10 m α-Ketoglutaratlösung in derselben Phosphatpufferlösung und auf p_H 7,4 eingestellt. Man setzt für rund 10 min in ein Wasserbad von 37° C und startet durch Zugabe von 0,5 ml L-Asparaginatlösung (siehe unten). Nach genau 10 min unterbricht man durch Zusatz von 0,5 ml Trichloressigsäurelösung (10 g/100 ml). Nach Zentrifugieren pipettiert man 0,5 ml Überstand in ein Reagensglas und fügt 0,5 ml Methyläthylketonlösung (10 ml Methyläthylketon + 20 μl einer Lösung von 1 g $MnCl_2 \cdot 4H_2O$/100 ml Wasser, nur 1 Tag haltbar), 0,2 ml 5 n Kalilauge und 0,8 ml 2 n Salzsäure hinzu. Nach jedem Zusatz muß man gut schütteln. Nach 5 min stellt man zur Beseitigung des Ketons für 2 min in ein siedendes Wasserbad, setzt 0,5 ml Monokaliumdihydrogenphosphatlösung (20 g/100 ml) und 6 ml Wasser zu. Gegen eine Chininsulfatlösung (0,2 mg/100 ml 0,6 n Schwefelsäure) gleich 100 Fluorimetereinheiten mißt man die Fluorescenz mit 360 mμ-Primärfilter und 480 mμ-Sekundärfilter. — Für die *Bestimmung des Blindwertes* mischt man Serum, DPNH, Äpfelsäuredehydrogenase, Nicotinsäureamid und Ketoglutarat in gleicher Menge und unter gleichen Bedingungen wie oben, setzt aber zur Zeit 0 kein Asparaginat zu, nach genau 10 min 0,5 ml Trichloressigsäure und dann erst das Asparaginat. Weitere Behandlung wie oben. Wegen des Gehaltes der Äpfelsäuredehydrogenaselösung an Ammoniumchlorid kann man auch gleichzeitig die Aktivität der Glutaminsäuredehydrogenase messen. Wenn man die Blindwertbestimmung so ausführt, ist die durch das Enzym bewirkte Oxydation von DPNH in Probe und Blindansatz von gleicher Größe. — Zur *Bestimmung der spontanen Transaminierung* verfährt man genauso wie beim Serum in 2 Ansätzen: Probe und Blindwert, aber unter Ersatz von 0,2 ml Serum durch 0,2 ml Pufferlösung. Diese Bestimmung muß täglich ausgeführt werden. Für eine Standardkurve setzt man in steigenden Mengen von 0 –0,25 μMol DPN statt Serum zum Reaktionsgemisch. Die μMol DPN in der Probe A und im Blindansatz B entnimmt man der Standardkurve. Die Werte der Spontantransaminierung in der Probe C und im Blindansatz D ermittelt man ebenso. Die von 0,2 ml Serum in 10 min gebildeten μMol DPN sind (A—B) — (C—D). Das entspricht μMol Pyruvat. Bei hoher Enzymaktivität (> 100 Fluorimetereinheiten) benutzt man 100 oder 50 μl statt 200 μl Serum. — *L-Asparaginatlösung.* 2,66 g L(+)-Asparaginat

und 1,72 g wasserfreies Dikaliumhydrogenphosphat werden in Wasser gelöst, mit Salzsäure auf p_H 7,4 eingestellt und mit Wasser auf 100 ml verdünnt.

[1] Scand. J. clin. Lab. Invest. **11**, 61—65 (1959). Rigshospitalet, Kopenhagen (Dänemark). — [2] Burch, H. B., C. A. Storvick, L. Bicknell, H. C. Kung, L. G. Alejo, W. A. Everhart, O. H. Lowry, C. C. King u. O. A. Bessey: J. biol. Chemistry **212**, 897 (1955). E. Müller, Würzburg

Eine Methode zur Bestimmung von Katalase geben M. Gagnon, W. M. Hunting und W. B. Esselen[1] an. Sie wertet den Auftrieb aus, den Sauerstoff Rundfilterpapier in Lösungen verleiht, der durch Katalasewirkung frei wird. — *Ausführung.* Zur Aufstellung einer Eichkurve stellt man mit Wasser eine 0,10 gew.-%ige Katalaselösung her, aus der man Verdünnungen von 0,010; 0,0025; 0,0010; 0,00025 und 0,0001% bereitet. Mit einer Pinzette gehaltene Spezialfilter (Schl. & Sch. 57-GH) tränkt man durch Eintauchen in diese Verdünnungen und läßt sie in ein mindestens 16 mm weites Reagensglas einfallen (ohne die Wandung zu berühren), das etwa 5 ml 3%ige Wasserstoffperoxydlösung enthält. Die Zeit, die vom Berühren der Oberfläche beim Einfallen über das Absinken und Aufsteigen bis zur Oberflächenberührung vergeht, mißt man auf 0,2 sec genau. Den Logarithmus der Zeit trägt man gegen den der Enzymkonzentration auf. Sinngemäß verfährt man mit den Proben und entnimmt aus der Eichkurve die Werte. Die Methode kann auch als qualitativer Test benutzt werden. Nach Ansicht der Verff. lassen sich andere gasentwickelnde Prozesse analog auswerten.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 144—146 (1959). Univ. Amherst, Mass. (USA).
E. Müller, Würzburg

Eine schnelle colorimetrische Methode zur Bestimmung der Kupferoxydase-aktivität (Coeruloplasmin) in Plasma oder Serum gibt O. B. Houchin[1] an. Es handelt sich um eine Modifikation der Methode von I. H. Scheinberg, A. G. Morell, R. S. Harris und A. Berger[2], die den Vorteil hat, nur 0,1 ml Serum (Plasma) zu benötigen, ohne dabei an Empfindlichkeit einzubüßen. — *Ausführung.* 1,0 ml frisch bereitete 0,1%ige p-Phenylendiaminlösung in Acetatpufferlösung (20 ml Eisessig + 163 g Natriumacetattrihydrat zu 1 l mit Wasser lösen, Ionenstärke 1,2, p_H 5,2 $\pm$ 0,05) versetzt man bei 37° C mit 0,1 ml Serum und beläßt 15 min bei der Temperatur. Dann fügt man 5,0 ml 0,02%ige Natriumazidlösung hinzu und mißt die Extinktion bei 525 mμ. Wenn gegen einen Wasserblindansatz gemessen wird, soll innerhalb von 30 min abgelesen werden, bei Reagensblindansatz innerhalb 5 Std. In diesem Falle erübrigt sich ein Serumblindansatz.

[1] Clin. Chemistry **4**, 519—523 (1958). School Med., Univ. Little Rock, Ark. (USA). — [2] Science **126**, 925 (1957). E. Müller, Würzburg

Eine einfache und schnelle colorimetrische Methode zur Bestimmung von Peroxydase geben W. M. Hunting, M. Gagnon und W. B. Esselen[1] an. — *Ausführung.* Zur Herstellung einer Eichkurve gibt man auf Schl. & Sch.-Papier 75-GH, das auf einer Glasplatte liegt, 0,05 ml einer verd. Peroxydasestandardlösung (0,01 gew.-%ige Lösung des Enzyms, die entsprechend verdünnt wird) und setzt noch 1 Tr. einer 0,5%igen Lösung von Guajakol in 50%igem Äthanol sowie 1 Tr. 0,08%ige Wasserstoffperoxydlösung hinzu. Bei niedrigen Peroxydasekonzentrationen nimmt man stattdessen ebensoviel 0,33%ige Guajakharzlösung in 50%igem Äthanol und 0,5%ige Wasserstoffperoxydlösung. Die Zeit vom Aufsetzen des letzten Tropfens bis zum beginnenden Erscheinen eines Farbfleckes mißt man mit der Stoppuhr auf 0,2 sec genau. Trägt man den Logarithmus der gemessenen Zeit gegen den Logarithmus der Gewichtsprozente Enzym auf, erhält man eine Gerade. Bei $1 \cdot 10^{-2}$ bis $1 \cdot 10^{-6}$ Gew.-% Peroxydase benutzt man die Guajakollösung, bei

$1 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-6}$ die Guajakharzlösung. Aus der Eichkurve entnimmt man bei entsprechend angestellten Versuchen unbekannter Lösungen die Peroxydasewerte. Löst man das Enzym statt in Wasser in 0,1 m Phosphatpufferlösung von p_H 6,5, werden die Werte kaum verändert. Mit den Reagentien soll ein Wasserblindwert bestimmt werden. Bei einiger Übung ist die Methode schnell und genau.

[1] Analyt. Chemistry **31**, 143—144 (1959). Univ. Amherst, Mass. (USA).
E. Müller, Würzburg

Eine Methode zur papierchromatographischen Bestimmung von Ribonucleasen mit cyclischen Mononucleotiden als Substrat teilt J. T. Nodes[1] mit. Sie beruht auf der Fähigkeit der Nucleasen, cyclische 2′-3′-Mononucleotide zu öffnen, wobei die entsprechenden 2′- oder 3′-Isomeren entstehen. Sie werden papierchromatographisch getrennt, eluiert und photometriert. Es werden saure und basische Ribonucleasen erfaßt und ihr reichliches Vorkommen in Mitochondrien untersucht. — *Ausführung.* Die in 0,25 m Saccharoselösung abzentrifugierten Mitochondrien[2] werden in der gleichen Lösung so suspendiert, daß 2 ml 1 g Leber äquivalent sind, mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und 8 mal gefroren und wieder aufgetaut, um das gebundene Enzym zu lösen. 0,1 ml dieser Lösung gibt man zu 0,1 ml 0,1 m Acetatpufferlösung von p_H 6,0 und fügt 0,1 ml einer Lösung von 15 mg cyclischem Adenosin- oder Cytidin-2′,3′-phosphat/ml hinzu. Mit dem Adenosinderivat inkubiert man 45 min, mit dem Cytidinderivat 120 min bei 37° C. Die Reaktion wird mit 0,6 ml Äthanol-Äther-Chloroform (2 : 2 : 1) gestoppt. Bei den Kontrollansätzen gibt man den Gewebsextrakt unmittelbar vor dem Stoppen zu. Nach Erwärmen der Ansätze für 10 min im Wasserbad von 85° C, wodurch das Volumen auf etwa 0,4 ml reduziert wird, kühlt und zentrifugiert man. Vom Überstand und authentischen Lösungen setzt man auf 30 cm langen Streifen von Whatman-Papier Nr. 1 so viel auf, daß ein Fleck von 2 cm Durchmesser entsteht. Im absteigenden Verfahren läßt man mit gesätt. Ammoniumsulfatlösung/Isopropanol/1 m Natriumacetat (80 : 2 : 20) 16 Std laufen, so daß das Laufmittel vom gezackten Ende abtropft. Nach Trocknen bei Raumtemperatur lokalisiert man im UV-Licht. Man schneidet flächengleiche Stücke von der Probe, der Kontrolle und einem Blindansatz aus, läßt mit 5 ml Wasser mehrere Stunden stehen und mißt gegen Wasser die Extinktion der Adenosinderivate bei 260 mμ und die der Cytidinderivate bei 270 mμ. Die Werte werden in Prozent geöffneter Ringverbindung ausgedrückt. Erhält man keine genügende Trennung, muß man in zweiter Richtung mit n-Butanol/Wasser (860 : 140) laufenlassen.

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **32**, 551—553 (1959). Royal Cancer Hosp., London (England). — [2] Reid, E.: Nature (London) **175**, 461 (1955). — Schneider, W. C.: J. biol. Chemistry **176**, 259 (1948). E. Müller, Würzburg

Über die papierchromatographische Untersuchung der Rinderpankreas-Ribonuclease und ihre Trennung von Insulin berichten N. Muić, A. Meniga und M. Fleš[1]. Eine Lösung (20 mg/ml) von 4fach gereinigter und gegen Wasser dialysierter Ribonuclease (elektrophoretisch einheitlich) wird auf Whatman-1-Streifen aufgebracht und mit einem Gemisch von Natriumdiphosphat und Phosphorsäure steigender Konzentration (von $3 \cdot 10^{-3}$ m $NaH_2PO_4 + 7{,}32 \cdot 10^{-4}$ m H_3PO_4 bis 3 m $NaH_2PO_4 + 7{,}32 \cdot 10^{-1}$ m H_3PO_4) aufsteigend 1 Std bei Zimmertemperatur chromatographiert. Eine Apparatur, die ein kontinuierliches Auftragen der verschieden konzentrierten Lösungen ermöglicht, ist beschrieben. Die Streifen werden entweder 5 min bei 105° C getrocknet und dann mit Bromphenolblau (1 g/100 ml Äthanol, gesätt. mit $HgCl_2$) angefärbt oder — zur Bestimmung der Ribonuclease-Aktivität nach M. Kunitz[2] — nur an der Luft getrocknet. Die Chromatogramme zeigen eine Trennung des Fermentes in 2 Komponenten. Die größere kann mit

$3 \cdot 10^2$ m NaH_2PO_4 + $7{,}32 \cdot 10^{-3}$ m H_3PO_4, die kleinere mit $1{,}39 \cdot 10^{-1}$ m NaH_2PO_4 + $3{,}40 \cdot 10^{-2}$ m H_3PO_4 eluiert werden. Proteinkonzentration und Fermentaktivität entsprechen einander. Zur Trennung von Ribonuclease und Insulin (100 μg Enzym + 50 μg Insulin in 0,005 ml 10^{-2} m Salzsäure) wird das Gemisch mit Natriumchloridlösungen steigender Konzentration (von $4 \cdot 10^{-3}$ m bis 4,00 m) wie oben beschrieben chromatographiert. Dabei werden Enzym und Insulin getrennt, die Ribonuclease erscheint aber homogen.

[1] Arch. Biochem. Biophysics **77**, 20—30 (1958). Acad. Sci. and Arts, and Sci. Lab. „Pliva" Zagreb (Jugoslawien). — [2] J. biol. Chemistry **164**, 563 (1946).

Ursula Baumann

Eine Methode zur Bestimmung der Serumlipase mit Phenyllaurat als Substrat geben H. J. Raderecht und H. Moskau[1] an. Der Ester wird in Gegenwart von Cholat spezifisch durch Serumlipase gespalten. Das proportional zur Enzymmenge und Zeit freigesetzte Phenol wird mit dem Reagens von Folin photometrisch bestimmt. Der Fehler schwankt zwischen 0,6 und 1,2%. — *Ausführung.* 0,2 ml Plasma oder Serum versetzt man mit 5 ml Substratmischung (siehe unten) und 0,5 ml Natriumcholatlösung (20,0 g/100 ml), mischt und beläßt 30 min bei 37° C. Man gibt 3 ml frisch 1 : 2 mit Wasser verd. Reagenslösung nach Folin-Ciocalteu[2] hinzu, zentrifugiert nach 1 min 10 min mit 2000 · g, versetzt 2 ml klaren Überstand mit 8 ml Natriumcarbonatlösung (6 g/100 ml), mischt und photometriert nach 20 min mit einem Filter, das das Absorptionsmaximum bei 650—700 mμ hat. Für die Leerwerte setzt man 5 ml Substratmischung mit 0,5 ml Cholatlösung an, beläßt 30 min bei 37° C, fügt 0,2 ml Plasma hinzu, fällt sofort mit dem Folin-Reagens und verfährt weiter wie oben. Für den Standardwert mischt man 1 ml verdünnte Phenolstandardlösung (siehe unten) mit 4,7 ml Wasser und 3 ml Folin-Reagenslösung, versetzt 2 ml dieser Mischung mit 8 ml Natriumcarbonatlösung, mischt und photometriert wie oben. — *Substratmischung.* Man mischt 10 ml Veronal-Acetatpufferlösung nach Michaelis von p_H 7,4 mit 35 ml Wasser und gibt aus einer feinen Pipette, die eintaucht, unter Umschwenken 10 ml einer Lösung von 250 mg Phenyllaurat (Methode zur Darstellung angegeben) in 25 ml Aceton hinzu, wobei eine kolloide Lösung entsteht. Die Lösung muß immer frisch angesetzt werden. — *Phenolstandardlösung.* Als Stammlösung löst man 1,2 g Phenol in 200 ml 0,1 n Salzsäure und füllt mit 0,1 n Salzsäure zu 1 l auf. Daraus stellt man die verd. Gebrauchslösung her (0,05 mg/ml), indem man 5 ml Stammlösung mit Wasser auf 100 ml auffüllt. Im Kühlschrank ist sie 1 Monat haltbar. — Zur *Eichung* versetzt man 25 ml Stammlösung in einem 250 ml-Erlenmeyer-Schliffkolben mit 50 ml 0,1 n Natronlauge und erwärmt auf 65° C. Unter Mischen versetzt man mit 25 ml 0,1 n Jodlösung, verschließt und läßt 45 min bei Raumtemperatur stehen. Nach Zusatz von 5 ml konz. Salzsäure titriert man mit 0,1 n Natriumthiosulfatlösung unter Verwendung von 1 ml Stärkelösung (1 g/100 ml) zurück. Es sind Milligramm Phenol in 25 ml = 1,568 · (ml 0,1 n Jodlösung — ml 0,1 n Natriumthiosulfatlösung). Findet man mehr als 25 mg Phenol in 25 ml, verdünnt man die Stammlösung zu dieser Konzentration mit 0,1 n Salzsäure.

[1] Clin. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 221—226 (1959). Physiol.-chem. Inst., Humboldt-Univ., Berlin. — [2] J. biol. Chemistry **73**, 627 (1927). E. Müller, Würzburg

Über die Durchführung bekannter Bestimmungen der Serumtransaminasen berichten V. Striewski und K. Tauschwitz[1]. Es werden Arbeitsweisen für die Serum-Glutaminsäure-Oxalessigsäure-Transaminase und die Serum-Glutamat-Pyruvat-Transaminase angegeben.

[1] Röntgen- u. Lab.-Prax. **12**, L 81-L 87 (1959). Städt. Wenckebach Krankenhaus, Berlin-Tempelhof. E. Müller, Würzburg

Namen- und Sachverzeichnis des 173. Bandes

Namenverzeichnis

([Or] bedeutet Originalabhandlung, [L] Literaturbesprechung)

Adams, R. W., siehe Rosenbaum, E. J.

Adamski, Z., siehe Kuczyński, W.

Ahuja, I. S., siehe Taimni, I. K.

Aleksandrova, A. N., siehe Menkovskij, M. A.

Alleman, T. G., siehe Jordan, J.

Allison, A. C., Identifizierung menschlicher Serumproteine, die Eisen, Kupfer und Schilddrüsenhormone binden 457

Amako, S., siehe Hozumi, K.

Amin, A. M., H. Khalifa und A. S. Moustafa, Solochrome Green V as a New Analytical Reagent 138 [Or]

Anderson, D. M. W., Identifizierung und Bestimmung gaschromatographischer Fraktionen durch die IR-Spektroskopie 422

Anderson, H. A. und R. W. Bell, Bestimmung von nicht denaturierten Proteinen in Milch 172

Anderson, J. R. A., A. J. Costoulas und J. L. Garnett, Nachweis von Zinn(II) mit Nitronaphtholen 243

Ando, T., S. Ishi und M. Kimura, Chromatographie argininhaltiger, synthetischer Dipeptide an Carboxylaustauscher 351

Antal, P., siehe Korkisch, J.

Antelman, M., D. Eby und G. B. Kauffman, Diffusionsanalysen von Ionen in Gelen 152

Antikainen, P. J., Ringofenmethode nach Weisz 312

Antoszewska, T., siehe Antoszewski, R.

Antoszewski, R., und T. Antoszewska, Nachweis kleiner Mengen von α-Aminosäuren 346

Armstrong, A. R., siehe Yoe, J. H.

Ašperger, S., siehe Pavlović, D.

Babatschew, G. N., Schnelle Methoden zur Bestimmung der Hauptelemente in den Konzentraten und Mutterlaugen der Seesalzgewinnung 121 [Or]

Babenko, A. S., Verwendung von Nitronchlorid als Extraktionsindicator bei der Titration von Säuren in gefärbten Lösungen 163

Babko, A. K., und T. N. Nazarčuk, Spektrophotometrische Untersuchung von farbigen Zinn(IV)-komplexen 243

Baer, W. K., siehe Hodge, E. S.

Baggett, W. L., und H. P. Huyck, Spektrographische Analyse von Vanadium in Alkalichlorid-Salzsolen 329

Baier, A., siehe Pfeil, E.

Bailey, G. F., siehe Nonaka, M.

Baiulescu, Gh., siehe Popa, G.

Ball, F. L., siehe Rickard, R. R.

Ballczo, H., Modifizierung der Ringofenmethode nach Weisz 160

Balle-Helaers, E., Index Glycoprotéinique ou Rapport de la Polaroactivité des Séromucoïdes et des Alpha Globulines 105 [Or]

Ballod, A. P., S. I. Molčanova, I. V. Patcevič, A. V. Topčiev und V. Ja. Štern, Analyse der Reaktionsprodukte der Nitrierung von Alkanen mit Stickstoffdioxyd 265

Balzer, O., siehe Pfeil, E.

Banaszak, L. J., siehe McDonald, H. J.

Bard, A. J., und J. J. Lingane, Coulometrische Titrationen mit Zinn (II) 155

Barker, G. C., und A. W. Gardner, Pulse Polarography 79 [Or]

Barkman, R., und H. Möllerberg, Beitrag zur Kupfersulfatmethode der Serumprotein-Bestimmung 457

Barrier, G., Bestimmung kleiner Mengen Wasserstoff im Schwefel 182

Bartušek, M., Die direkte jodometrische Bestimmung von Hydroxylamin 193 [Or]

Baselice, R. A., siehe Kramer, D. N.

Baum, H., K. S. Dodgson und B. Spencer, Bestimmung von Arylsulfatase A und B im Menschenharn 460

Bayer, E., Selektivitätskoeffizient in der Gaschromatographie 150

Bayer, E., und H. Möllinger, Bestimmung von kleinen Mengen Uran 240

Becker, M., und H. Strehlow, Polarographische Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeiten undissoziierter Säuren aus Säureanion und damit direkt reagierenden Protonendonatoren 100
Belcher, R., Bestimmung von Phosphor 331
Belcher, R., und J. P. G. Farr, Löslichkeit von Schwefelwasserstoff in Wasser 165
Belcher, R., M. A. Leonard und T. S. West, Nachweis von Fluor 252
Beljaev, Ju. I., E. E. Vajnštejn und V. V. Korolev, Untersuchung der Raumverteilung von Elementen im Gleichstrom- und Impulsbogen mit Hilfe von radioaktiven Isotopen 159
Bell, R. W., siehe Anderson, H. A.
Benkeser, R. A., G. Schroll und D. M. Sauve, Mikrobestimmung von Fluor in hochfluorierten Organoverbindungen 316
Bennett, R. L., und H. A. Smith, Bestimmung kleiner Mengen Zinn 436
Benson, H. K., siehe Pearl, I. A.
Bentley, F. F., und E. F. Wolfarth, Infrarotabsorptionsspektren im Caesiumbromid-Gebiet zur Analyse 149
Berg, H., Die polarographische Bestimmung der katalytischen Reduktion organischer Verbindungen mittels Palladiumsol-Wasserstoff 95 [Or]. — Bestimmung von sek. β-Oxyäthylaminen in Amingemischen 58. — Siehe auch König, K.-H.
Bermejo-Martínez, F., und M. Paz-Castro, Spektralphotometrische Bestimmung von Eisen mit ÄGTA 254
Bermejo-Martínez, F., und R. Rey-Mendoza, Wirkung von Oxydationsmitteln auf ÄDTA 167. — Spektralphotometrische Bestimmung von Kupfer 230. — Bestimmung von Eisen mit 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure 254
Bernhart, D. N., und W. B. Chess, Papierchromatographische Bestimmung kondensierter Phosphate 248. — Siehe auch Chess, W. B.
Berninger, H., und R. Smith, Bestimmung von Kohlenmonoxyd in Blut 341
Bethea, R. M., und M. Smutz, Einfluß der Probengröße auf die Größe der Bodenzahl, die HETP und auf die Retentionszeit 422
Bickford, W. G., siehe McCutchon, M. A.
Bickoff, E. M., siehe Thompson, C. R.
BISRA Methods of Analysis Committee, Bestimmung von Kobalt in Eisen, Stahl, Erzen und Ferrolegierungen 324
Blanquet, P., Photometrische Bestimmung von Uran in mineralischen Rohstoffen 326
Blumenthal, A., Glasbügel für die Papierchromatographie in Meßzylindern 423
Bode, H., und E. Hettwer, Über das Mitreißen von Verunreinigungen bei der Fällung des Tellurs mit SO_2 aus salzsauren Lösungen 285 [Or]
Bodor, E., siehe Erdey, L.
Böckel, V., siehe Knappe, E.
Bognár, J., Neue Fluorescenz-Adsorptionsindicatoren 426. — Ursache des Auftretens und Erlöschens der Fluorescenz bei verschiedenen Indicatoren 426
Bolliger, H. R., siehe Quaife, M. L.
Bonavita, V., siehe Scardi, V.
Boutou, G., siehe Houget, J.
Bowen, H. J. M., Bestimmung von Gallium und Molybdän in biologischem Material 445
Bowersox, D. F., D. M. Smith und E. H. Swift, Fällung von Nickelsulfid aus sauren Lösungen mit Thioacetamid 444
Boyle, A. J., siehe Epstein, E., sowie Zlatkis, A.
Boyle, E., und R. V. Moore, Bestimmung von β-Lipoproteinen im Serum 446
Braun-Menéndez, E., siehe Paladini, A. C.
Bray, R. H., siehe Cheng, K. L.
Brenner, N., Überblick über die Leistungsfähigkeit der Gaschromatographie 421
Brodovsky, E. R., siehe Pearson, W. N.
Büchler, W., Die Anwendung der Polarographie in der industriellen Praxis 17 [Or]
Buhl, F., siehe Gregorowicz, Z.
Burger, K., siehe Schulek, E.
Burriel-Martí, F., siehe Pino-Pérez, F.
Busch, D. D., J. M. Prospero und R. A. Naumann, Trennung von Platin und Iridium 262
Buzás, L., Verwendung von Natriumtetraphenyloborat in der chemischen Analyse 428

Byrne, J. T., M. K. Larsen und J. L. Pflug, Bestimmung von Uran neben Molybdän 240

Cabell, M. J., Bestimmung des Einfangquerschnittes für Reaktor und thermische Neutronen und Resonanz-Einfangintegral von Aktinium-227 157

Campbell, C., S. Gordon und C. L. Smith, Thermogravimetrie und Differentialthermoanalyse 312

Carcasona, A., F. Unterharnscheidt, und J. Cervos-Navarro, J., Bestimmung von 5-Hydroxytryptophan, 5-Hydroxytryptamin und 5-Hydroxyindolessigsäure 349

Carnes, E. R., siehe Pearson, W. N.

Carson, J. F., und F. F. Wong, Nachweis und Bestimmung von Thiosulfinsäureestern 266

Carter, L. P., siehe Edwards, C. H.

Cartlidge, J., und C. F. H. Tipper, Trennung und Identifizierung von Peroxyden 268

Carubelli, R., W. O. Smith und J. F. Hammarsten, Komplexometrische Calcium- und Magnesiumbestimmung im Urin 339

Casey, A. T., und K. Starke, Titration von Metallacetaten mit Perchlorsäure in Eisessig 154

Cason, J., und P. Tavs, Trennung der Fettsäuren aus Tuberkelbacillen 344

Čerkesov, A. I., und A. S. Melnikova, Komplexometrische Bestimmung von Wismut in Mehrstofflegierungen 319

Černichov, Ju. A., und B. M. Dobkina, Bestimmung von Aluminium in Seltenen Erden 318

Cervos-Navarro, J., siehe Carcasona, A.

Ceschini, P., siehe Jacot-Guillarmod, A.

Chadeev, V. A., siehe Ždanov, A. K.

Chakrabartty, M. M., siehe Majumdar, A. K.

Chalopin, H., Bestimmung von Gemischen aus Cortison, Desoxycorticosteron, Natriumsalicyalat und Aminosäuren 450

Chapelle, E. W., und J. M. Luck, Verwendung von 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin zur Bestimmung von Arginin 348

Cheng, K. L., Zusammensetzung des purpurroten Zirkonium-Xylenolorangekomplexes 246. — Colorimetrische Bestimmung von Spuren Zirkonium 245. — Bestimmung von Zirkonium in temperaturbeständigen Legierungen 320

Cheng, K. L., R. H. Bray und T. Kurtz, Bestimmung von Eisen im Bodenextrakt 185

Chess, W. B., und D. N. Bernhart, Bestimmung von Phosphaten 249. — Siehe auch Bernhart, D. N.

Chiznjak, N. D., siehe Edelman, I. I.

Chulski, T., Spektrophotometrische Bestimmung von Tolbutamid im Plasma 446

Čirkov, S. K., und V. S. Romanova, Bestimmung von Gold mit Mohrscher Salzlösung 233

Clayton, G. W., siehe Guillemin, R.

Clinton, O. E., Funkenstativ zur Spektralanalyse nach der porous-cup-Methode 148

Cluley, H. J., Bestimmung von Germanium mit Phenylfluoron 242

Cobble, J. W., siehe Colby jr., L. J., sowie Gunnink, R.

Cohen, L., Bestimmung von freiem und Gesamtcholin im Serum zur Auswertung der Serumlipoidbestimmung 345

Colby jr., L. J., und J. W. Cobble, Eichung großer Natriumjodidkristalle für die γ-Strahlenmessung 159. — Siehe auch Gunnink, R.

Conejero, L. M., siehe Pino-Pérez, F.

Conrad, A. L., J. K. Evans und V. F. Gaylor, Schnellbestimmung von Fluor, Schwefel, Chlor und Brom in Katalysatoren der Erdölindustrie 333

Cooke, W. D., siehe Reilley, C. N.

Cooper, J. R., siehe Srere, P.

Costoulas, A. J., siehe Anderson, J. R. A.

Coufalík, F., und M. Svach, Die Trennung des Rhodiums von Platin mit Hilfe von Ionenaustauschharzen 113 [Or]

Coulson, D. M., Typenanalyse von Automobilabgasen 178

Couturier, H., Bestimmung von Nichtfett in Butter 169

Cremer, E., Prüfung von Adsorbentien und Katalysatoren durch Gaschromatographie 423

Crowell, E. A., siehe Guymon, J. F.

Csapo, F., und H. Repetschnig, Die Bestimmung des Germaniums in hochprozentigen Materialien 273 [Or]

Čupachin, M. S., Bestimmung des Isotopenverhältnisses von Sauerstoff im Kohlenstoffmonoxyd 242

Curl, A. L., siehe Thompson, C. R.

Cuttitta, F., und G. J. Daniels, Fluorimetrische Bestimmung von Uran in Zirkonen 183

Daniels, G. J., siehe Cuttitta, F.
Darby, W. J., siehe Pearson, W. N.
Datta, S. K., Analytical Aspect of some Azo Dyes from Chromotropic Acid. Part VIII. Spectrophotometric Determination of Thorium with 2-(5-, 6-, and 8-Sulfonaphthylazo)-1,8-dihydroxy-naphthalene-3,6-disulfonic Acids 369 [Or]. — Analytical Aspects of some Azo Dyes from Chromotropic Acid. Part IX. Spectrophotometric Determination of Thorium with 2-(4-Sulfo-2-hydroxynaphthylazo)-1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulfonic Acid and 2-(3,6-Disulfo-8-hydroxynaphthalylazo)-1,8-dihydroxy-naphphthalene-3,6-disulfonic Acid 377 [Or]. — Spektralphotometrische Bestimmung von Zirkonium 245
Daum, W. F., J. E. DeVries und B. S. Miller, Bestimmung von Cystin in Weizen und Mehl 171
Dave, J. S., und A. M. Talati, Bestimmung von Palladium mit α,β-Dioxyiminoacetoacetanilid 261
Davis, D. G., und H. T. McLendon, Bestimmung von Zink durch Titration mit Kaliumhexacyanoferrat in Gegenwart von Äthylendiamintetraacetat 432
Davis, P. S., Abtrennung von Strontium-90 von einem großen Überschuß an Calcium 237
Deckert, W., siehe Schwarz, L.
Dedek, W., Der Aufschluß von Radiumsulfat mit Ionenaustauschharzen und die Abtrennung des Radiums D und Poloniums vom Radium 399 [Or]
Dehority, B. A., Flammenphotometrische Calciumbestimmung in Rinderblutserum 338
Dem'jamčuk, A. S., Spektrographische Bestimmung von Kohlenstoff und Legierungselementen im Stahl 322. — Siehe auch Kudelja, E. S.
Dismukes, E. B., Bestimmung von Sebacinsäuremono-(2-äthylhexyl)-ester in synthetischen Sebacinsäuredi-(2-äthylhexyl)-ester-Ölen 190
Dobinson, F., Trennung von Ketosäuren 272
Dobkina, B. M., siehe Černichov, Ju. A.
Dodgson, K. S., siehe Baum, H.
Dogramadži, N. N., und K. F. Zmbov, Massenspektrometrischer Nachweis freier Methylradikale 265
Donovan, G., M. Solomon und I. Stăncescu, Bestimmung von Alanin, Glykokoll, Histidin, Arginin, Lysin, Ornithin und „Fast-Arginin" aus Blutserum 350
Doppelfeld, R., Untersuchungen über polarographische Maxima 98
Dozinel, Ch. M., Rationalisierung in der chemischen Analyse 163
Drabner, J., siehe Weidmann, G.
Drouillas, M., siehe Ducret, L.
Ducret, L., Colorimetrische Bestimmung farbloser anorganischer Ionen durch Extraktion 424, 430, 437, 441
Ducret, L., und M. Drouillas, Bestimmung kleiner Mengen von Phosphat 437
Ducret, L., und H. Maurel, Bestimmung von Gold neben Platin 430. — Bestimmung von Zinn mit Kristallviolett durch Extraktion mit Heptanon 437
Ducret, L., und L. Pateau, Bestimmung kleiner Mengen Nickel neben Eisen und Kobalt 258
Ducret, L., und M. Ratouis, Austausch von Sulfat gegen entsprechende Mengen Thiocyanat 441
Duke, F. R., Erörterung und Erklärung von Oxydations-Reduktions-Reaktionen 161
Dumazert, Ch., und C. Ghiglione, Chromatographische Trennungen mit Hilfe von Dampf 423
DuPre, E. F., siehe McCutchon, M. A.
Duval, Cl., Thermische Beständigkeit und Infrarotspektrum analytischer Substanzen 164

Eby, D., siehe Antelman, M.
Eckhardt, F., und H.-O. Heinze, Grundlagen und Arbeitsprinzip der gaschromatographischen Analyse 150
Edelman, I. I., L. S. Zakora und N. D. Chiznjak, Schnellbestimmung von Phosphor in Kohle und Koks 188
Eder, K., Schnellbestimmung von Stickstoff nach Dumas 313
Edmondson, P. R., siehe Holman, R. T.
Edwards, C. H., E. L. Gadsden, L. P. Carter und G. A. Edwards: Papierchromatographische Untersuchung von Aminosäuren und verwandten Stickstoffverbindungen 345
Edwards, G. A., siehe Edwards, C. H.

Eeckhaut, Z., siehe Leliaert, G.
Eglinton, G., R. J. Hamilton, R. Hodges und R. A. Raphael, Retentionszeit von 45 Naturstoffen in der Gaschromatographie 423
Eichhoff, H. J., siehe Seidel, W.
Eijgelaar, G., und D. A. A. Mossel, Nachweis von Konservierungsmitteln in Margarine 170
Elbel, A.-W., Tastpolarographie 70 [Or]
Eldridge, A., siehe Keily, H. J.
Ellis, R., siehe Gaddis, A. M.
Elsey, P. G., Bestimmung von gelöstem Sauerstoff in Schmieröl 189
Ener, S., siehe Holman, R. T.
Epstein, E., W. O. Maddock und A. J. Boyle, Bestimmung reiner Oestrogene mit Eisensulfatreagens 450
Erdey, L., V. Fleps, und E. Bodor, Bestimmung von Phosphat mit Ascorbinsäure 438
Erdey, L., und J. Inczédy, Bestimmung von Wasserstoffperoxyd und Kupfer(II)-ionen 228
Erdey, L., und F. Szabadváry, Bestimmung von Eisen mit Wasserstoffperoxyd und Variaminblau 442
Ermanovič, N. A., siehe Longinov, M. F.
Eschnauer, H., Bestimmung von Titan in Wein 168
Espersen, G., siehe Laursen, T.
Esselen, W. B., siehe Gagnon, M., sowie Hunting, W. M.
Evans, J. K., siehe Conrad, A. L.
Everest, D. A., und J. V. Martin, Thoriumbestimmung in Erzen wie Monazit, Thorit, Fergusonit, Schwarzsand 325
Evlašin, L. S., und L. A. Zatučnaja, Bestimmung von Bor in Eisenlegierungen 322

Fabríkova, E. A., siehe Saltykova, V. S.
Farr, J. P. G., siehe Belcher, R.
Farrell, F., siehe Mitchell, G. P.
Farrer, L. G., P. F. Thomason, und M. T. Kelley, Coulometrische Titrationen 155
Faye, G. H., und W. R. Inman, Pyrochemische Analyse von Silber 430
Feathers jr., R. E., siehe McDowell, B. L.
Feigl, F., Nachweis von Sulfat 440
Fennell, T. R. F. W., und J. R. Webb, Halbmikrobestimmung von Phosphor als Chinolinphosphormolybdat in organischen Verbindungen 314
Fenwick, F., siehe Willard, H. H.
Ferguson, W. C., siehe Howard, H. E.
Filippova, N. A., und V. A. Korosteleva, Verwendung von ÄDTA in der chemischen Phasenanalyse 166
Fine, J. M., und J. Loeb, Immunelektrophoretische Eiweißfraktionen von Humanserum 457
Fishel, D. L., siehe Malmberg, E. W.
Fisher, D. J., siehe Kelley, M. T.
Fisher, M., siehe Zak, B.
Fleps, V., siehe Erdey, L.
Fleš, M., siehe Muić, N.
Fletcher, M. H., siehe Grimaldi, F. S.
Florence, T. M., Bestimmung von Beryllium in Filterpapier 190
Flum, Z., Phosphorbestimmung in Aschen fester Brennstoffe 331
Fodor, J., Bestimmung von Phosphor in Stahl während der Erzeugung 323
Folch, J., siehe Lees, M. B.
del Frade, I. S., siehe Paladini, A. C.
Freiser, H., siehe Krishen, A.
Fretwurst, F., und K. H. Meinecke, Bestimmung von Kohlenoxydhämoglobin im Blut 452
Frič, F., siehe Neurath, A. R.
Fritz, J. S., und S. K. Karraker, Chromatographische Trennung mehrwertiger Kationen an Ionenaustauschern 310
Fryxell, R. E., siehe Fulton, J. W.
Fujinaga, T., siehe Ishibashi, M.
Fukutomi, T., und M. Nakahara, Sulfat-Tüpfelnachweis nach Feigl 440
Fulton, J. W., und R. E. Fryxell, Ursache der Minderbefunde von Schwefel nach der Verbrennungsmethode in Eisenlegierungen 323
Furman, N. H., siehe Reilley, C. N.

Gaddis, A. M., und R. Ellis, Bestimmung von 2-Alkanonen, n-Alkanalen, 2-Alkenalen und 2,4-Alkadienalen mit 12—14 C-Atomen nebeneinander 267
Gadsden, E. L., siehe Edwards, C. H.
Gagnon, M., W. M. Hunting und W. B. Esselen, Bestimmung von Katalase 462. — Siehe auch Hunting, W. M.
Gál, I., Analyse von Kaffeemischungen 175
Galton, V. A., und R. Pitt-Rivers, Identifizierung der Essigsäureanalogen von Thyroxin und Trijodthyronin in Säugetiergeweben 448

Gardner, A. W., siehe Barker, G. C.
Garnett, J. L., siehe Anderson, J. R. A.
Gašperík, J., siehe Horák, F.
Gaylor, V. F., siehe Conrad, A. L.
Geiger, E., H. Nobs, und P. Halasz, Bestimmung von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff in Luft 176
Geissler, M., siehe Geyer, R.
Gerdom, K. H., siehe Unger, K.-D.
Gergely, A., siehe Szarvas, P.
Geyer, R., und M. Geissler, Polarographische Reduktion des dreiwertigen Arsens 439
Geyer, R. P., siehe Quaife, M. L.
Ghiglione, C., siehe Dumazert, Ch.
Gierst, L., The Influence of the Structure of the Double Layer on the Morphology of the Polarographic Curves 93 [Or]
Gildenberg, L., Bestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen 314
Gilpin, J. A., Analyse aliphatischer Amide 267
Glass, C. A., und E. H. Melvin, Untersuchung von Mischungen niedriger Vinyläther aus Sojaöl 334
Glaubitt, D., und J. -G. Rausch-Stroomann, Bestimmung von Aceton in Luft 177
Glemser, O., siehe Ziegler, M.
Gohlke, R. S., Massenspektrometrische Analyse von Mischungen organischer Substanzen 263. — Siehe auch McLafferty, F. W.
Goldberg, C. A. J., Bestimmung von Hämoglobin durch elektrophoretische Trennung auf Stärkegel 451
Goldblatt, L. A., siehe McCutchon, M. A.
Goldschmid, O., und L. F. Maranville, Bestimmung von kleinen Sulfitablaugegehalten in See- und Flußwasser 317
Gómez-Vigide, F., und A. Lago-Hermida, A., Gewinnung von Schwefelwasserstoff für analytische Zwecke aus Schwefel und Kohlenwasserstoffen 428
Gordon, S., siehe Campbell, C.
Gorjušina, V. G., und E. V. Romanova, Bestimmung von Zirkonium 186
Grasshoff, K., und H. Hahn, Über das polarographische Verhalten der Heteropolysäuren des Molybdäns. II. Mitteilung. Über eine polarographische Methode zur Bestimmung des Siliciums in Aluminiumlegierungen 198 [Or]. — Siehe auch Hahn, H.
Graven, W. M., Gaschromatographische Bestimmung gasförmiger Komponenten 422
Green, J., S. Marcinkiewicz, und P. R. Watt, Bestimmung von Cholesterin 449
Gregorovič, V., siehe Ružđić, I.
Gregorowicz, Z., und F. Buhl, Quecksilber(II)-Titrationen mit Variaminblau als Redoxinindicator. Bestimmung von Cyanid- und Quecksilber-(II)-ionen 115 [Or]
Gregorowicz, Z., und J. Stoch, Quecksilber(I)-Titrationen mit Variaminblau als Redoxindicator. Bestimmung von Chlorid-, Bromid- und Quecksilber(I)-Ionen 383 [Or]
Greuter, E., Aufbau und Wirkungsweise des Polarecord 88
Griffith, C. B., siehe Mallett, M. W.
Grimaldi, F. S., J. May und M. H. Fletcher, Herstellung von Fluoridphosphor 183
Grubitsch, H., K. Halvorsen und G. Schindler, Über die maßanalytische Bestimmung des Molybdäns. — Reduktion des Molybdations im Silberreduktor 414 [Or]
Guagnini, O. A., und E. E. Vonesch, Mikrobestimmung von Ameisensäure 270
Guillemin, R., G. W. Clayton, H. S. Lipscomb und J. D. Smith, Bestimmung des Corticosterongehaltes von Plasma und Nebennieren bei Ratten 450. — Siehe auch Schally, A. V.
Gunnink, R., L. J. Colby jr. und J. W. Cobble, Erfassung der absoluten Zerfallswerte von β-Strahlern 158
sen Gupta, J. G., siehe Majumdar A. K.
Gutmann, V., siehe Schöber, G.
Guymon, J. F., und E. A. Crowell, Bestimmung von Alkohol in Weinen und Destillaten mit Dichromat 169
Gwirtsman, J., siehe Ma, T. S.

Haas, W., siehe Musil, A.
Hadjioannou, T. P., siehe Malmstadt, H. V.
Haerdi, W., siehe Monnier, D.
Hahn, F. L., Einheitliche Gestaltung der analytischen und mikrochemischen Methoden 424
Hahn, H., und K. Grasshoff, Zur Polarographie der Molybdatokieselsäure 29 [Or]. — Siehe auch Grasshoff, K.
Halasz, P., siehe Geiger, E.

Halvorsen, K., siehe Grubitsch, H.
Hamersma, J. C., siehe Kunstmann, F. H.
Hamilton, R. J., siehe Eglinton, G.
Hammarsten J. F., siehe Carubelli, R.
Hansen, W. R., M. W. Mallett und M. J. Trzeciak, Bestimmung von Sauerstoff in Titan 320
Harris, W. D., und P. Popat, Bestimmung von Phosphor in Lipoiden 173
Harris, W. W., siehe Rickard, R. R.
Hartkamp, H., und H. Specker, Trennung von Indium und Gallium 241
Hartley, A. M., siehe Lingane, J. J.
Haskin, J. F., siehe Warren, G. W.
Hayes, J. R., siehe Smith, D. M.
Heidbrink, W., Bestimmung der Jodzahl und der Substitutionen 263
Heikel, T., Bestimmung von Porphobilinogen, Kopro- und Uroporphyrin in Urin und Gewebe 452
Heinze, H.-O., siehe Eckhardt, F.
Helmholz, H. R., und R. A. Schneider, Bestimmung von Kobalt-60-Spurenaktivitäten in Hanford-Abfallösungen 330
Herbain, M., Bestimmung von Heparin 448
Herrmann, M., Erfahrungen mit dem Kathodenstrahlpolarographen 21 [Or]
Hersch, P., Kontinuierliche Bestimmung von Spuren Sauerstoff in Gasen 178
Hettwer, E., siehe Bode, H.
Heyrovský, A., Mercurimetrische Titrationen von aromatischen Borverbindungen. Ein Beitrag zur Reaktion der aromatischen Borderivate mit Quecksilberionen 301 [Or]
Hibbits, J. O., siehe Keily, H. J.
Hibbs, L. E. jr., siehe Wilkins, D. H.
Hills, G. J., und J. E. Oxley, The Theory and Practice of Polarography in Melts 5 [Or]
Hindman, W. M., siehe Zak, B.
Hisada, M., und K. Kashikawa, Trennung von Zink von anderen Elementen 432
Hockwin, O., Die Beeinflussung des Sauerstoffverbrauches der Augenlinse durch chemische und physikalische Einwirkungen 108 [Or]
Hodge, E. S., und W. K. Baer, Spektralanalyse 421
Hodges, R., siehe Eglinton, G.
Hoefler, R. F., siehe Owerbach, D.
Hörhammer, L., H. Wagner und G. Richter, Papierchromatographische Auftrennung von Phosphatiden 344
Hoffmann, W., siehe Umland, F.
Holleck, L., und B. Kastening, Untersuchung am polarographischen Einzeltropfen zur Aufklärung von Elektrodenmechanismen 100
Holman, R. T., S. Ener und P. R. Edmondson, Nachweis und Messung der cis-Doppelbindungen in Fettsäuren 270
Holness, H., und W. R. Stone, Systematische qualitative Analyse anionischer oberflächenaktiver Substanzen 335
Horák, F., J. Gašperík, J. Šafář und H. Pelzová, Studium der gravimetrischen Bestimmung von Insulin 352
Ven Horst, H., H. Tang und V. Jurkovich, Ultraviolettdensitometrie von Aminosäurepapierchromatogrammen 346
Hoste, J., siehe Leliaert, G.
Houchin, O. B., Bestimmung von Kupferoxydaseaktivität in Plasma oder Serum 462
Houget, J., und G. Boutou, Trennung und Bestimmung der Gesamtfettsäuren, der Fettsäuren der Glyceride, Steroide und Phosphatide, des Lipoidphosphors sowie des freien und veresterten Cholesterins 344
House, R., siehe Knight, J. D.
Howard, H. E., und W. C. Ferguson, Massenspektrometrische Analyse von Benzinen 190
Hoyle, W., und T. S. West, Polarographische Untersuchungen an Kupferchelaten 231
Hozumi, K., Bestimmung von Alkoxylgruppen 265. — Mikrohydrierungsapparatur nach Clauson-Kaas 168
Hozumi, K., und S. Amako, Bestimmung von Stickstoff nach Dumas 314
Hübsch, H., und K. Nehring, Vergleichende Untersuchungen über die Bestimmung des Stickstoffgehaltes nach den Methoden von Kjeldahl und Dumas 278 [Or]
Hume, D. N., siehe Linde, H. W.
Hunt, H., siehe Miller, J. F.
Hunting, W. M., M. Gagnon und W. B. Esselen, Bestimmung von Peroxydase 462. — Siehe auch Gagnon, M.
Huyck, H. P., siehe Baggett, W. L.

Idleman, I. A., siehe McKenna, T. A. jr.
Inczédy, J., siehe Erdey, L.
Ingber, N. M., siehe Larsen, R. P.
Inman, W. R., siehe Faye, G. H.
Internationaler Milchwirtschaftsverband, Bestimmung der Trockenmasse in Käse und Schmelzkäse 173
Irving, H., siehe Reed, G. L.
Ishi, S., siehe Ando, T.
Ishibashi, M., T. Fujinaga und M. Sato, Zusatz von Tetraphenylarsoniumchlorid bei der polarographischen Bestimmung von Zinn 243
Ishibashi, M., T. Shigematsu und S. Shibata, Bestimmung geringer Eisenmengen neben Arsen, Antimon und Zinn 442
Iwamatsu, H., siehe Naka, K.
Iwamoto, R. T., Derivative Chronopotentiometrie 423

Jablunovsky, Š. I., siehe Šapiro, M. Ja.
Jack, E. L., siehe Smith, L. M.
Jacobs, W. D., und J. H. Yoe, Bestimmung von Spuren Kobalt, Nikkel und Kupfer nebeneinander 255. — Bestimmung von Ruthenium mit N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-dithiooxamid 259
Jacot-Guillarmod, A., und P. Ceschini, Identifizierung flüchtiger Thioalkohole durch Papierchromatographie 266
Jäckel, Th., Die Verzerrung bei mit R,C-Schaltungen gewonnenen polarographischen Derivationskurven 59 [Or]
Jain, B. D., und S. P. Singhal, Nachweis einiger Anionen und Kationen in Gemischen auf Agargel 151
Jakovac, Z., siehe Pučar, Z.
Jakovenko, G. D., siehe Ždanov, A. K.
Jankovský, J., Bestimmung von Gallium mit Malachitgrün 436
Jasim, F., R. J. Magee und C. L. Wilson, Nachweis von Technetium 253
Jehring, H., siehe Schwabe, K.
Jenkins, J. W., und K. O. Kellenbach, Infrarotspektren von Bariumsalzen anionischer oberflächenaktiver Stoffe 335
Johnson jr., H. W., und F. H. Stoss, Eigenschaften eines Detektors für die Gaschromatographie 422
Johnson, J. F., siehe Porter, R. S.
Jones, H. C., siehe Kelley, M. T.
Jordan, J., und T. G. Alleman, Titration von Borsäure 433
Julian, E. C., siehe Pierson, R. H.
Jungermann, E., siehe Killheffer, J. V.
Jurkovich, V., siehe Ven Horst, H.

Kac, M. Ja., und F. S. Lapteva, Isotopenanalyse von Wasser 178
Kamikubo, T., und Y. Oguni, Bestimmung von Vitamin B_{12} in Ochromonas malhamensis 174
Kane, P. O., The Polarography of Amidines 50 [Or]
Kanno, S., Bestimmung von Sulfat 251
Kanno, T., Reaktion zwischen Flavonol und seinen Derivaten mit Germanium 242
Kao Sheau-Shya, siehe Nan-Sun Young
Kaplan, B. Ja., Rolle des 3wertigen Eisens bei der Oscillopolarographie 311
Káplár, L., Bestimmungsmethoden für Vitamin C 175
Kapphann, J. I., siehe Lowry, O. H.
Karler, A., Elektrochromatographische 2-dimensionale Trennung biologisch wichtiger Substanzen 344
Karl-Kroupa, E., Bestimmung von Phosphaten 249
Karraker, S. K., siehe Fritz, J. S.
Kashikawa, K., siehe Hisada, M.
Kastening, B., siehe Holleck, L.
Kauffman, G. B., siehe Antelman, M.
Keil, B., Auswertung von Papierchromatogrammen 151
Keily, H. J., A. Eldridge und J. O. Hibbits, Zusammensetzung von Ammoniumeisen(II)-sulfat 164
Kellenbach, K. O., siehe Jenkins, J. W.
Kelley, M. T., H. C. Jones und D. J. Fisher, Coulometrische Redoxtitrationen bei konstantem Potential 154, 155. — Siehe auch Farrer, L. G.
Kenyon, D., siehe Williams, A. F.
Ketels, H., siehe Schwarz, L.
Keulemans, A. I. M., Überblick über die Entwicklung der modernen Analysenverfahren 313
Khalifa, H., siehe Amin, A. M.
Killheffer, J. V., und E. Jungermann, Bestimmung von Nitrit in organischen quaternären Ammoniumnitriten 266
Killick, R. A., siehe Morris, D. F. C.
Kimura, M., siehe Ando, T.
King jr., H. H., siehe Rosenbaum, E. J.
Kirby, K. S., Trennung von Desoxyribonucleinsäure und Ribonucleinsäure aus der Rattenleber 455

Klein, B., und M. Weissmann, Quantitative Bestimmung von Azur A im Urin 455
Klein, N., siehe Kramer, D. N.
Klem, H. J. siehe Owerbach D.
Klimova V. A. und K. S. Zabrodina, Mikrobestimmung von C, H und N in Nitroverbindungen 313
Knappe, E., und V. Böckel, Bestimmung von Calcium im Urin 338
Knight, J. D., und R. House, Analyse von oberflächenaktiven Substanzen 334
Knight, W. S., und R. A. Osteryoung, Amperometrische sowie potentiometrische Bestimmung von Äthylendiamintetraessigsäure 166
Knorr, C. A. siehe Will F. G.
van Koeckhoven, L., siehe Wachsmuth H.
König, K.-H., und H. Berg, Polarographische Bestimmung von sek. β-Oxyäthylaminen in Amingemischen 58
Kolor, M. G., siehe Roberts, H. R.
Komar, N. P., Theorie der komplexometrischen Titrationen mit Metallindicatoren 311
Kondrašina, A. I., siehe Solodovnik, S. M.
Konopicky, K., und W. Schmidt, Erweiterte Möglichkeiten der Flammenphotometrie 358 [Or]
Koppikar, K. S., V. G. Korgaonkar und T. K. S. Murthy, Spektralphotometrische Bestimmung von Uran mit Rhodanid 239
Korgaonkar, V. G., siehe Koppikar, K. S.
Korkisch, J., und P. Antal, Zur Bestimmung von Mikrogrammengen Thorium in Silicatgesteinen, Sedimenten und anderen Materialien nach vorangehender Anreicherung des Thoriums mittels Ionenaustausches 126 [Or]
Korolev, V. V., siehe Beljaev, Ju. I.
Korosteleva, V. A., siehe Filippova, N. A.
Korte, F., und H. Weitkamp, Vergleichsmessungen von Absorptionsspektren papierchromatographisch isolierter Substanzen in Reflexionen 310
Kraft, L., Bestimmung oestrogener Stilbenderivate 450
Kramer, D. N., N. Klein und R. A. Baselice, Photometrische Bestimmung von Glyoxylsäure 271
Krause, R. A., siehe Malmberg, E. W
Kreisky, F., Bestimmung von Natrium und Kalium in Gewebeteilen 337
Krishen, A., und H. Freiser, Bildungskonstanten der Acetylacetonate verschiedener Metalle 427
Krot, N. N., A. P. Smirnov-Averin und A. G. Kozlov, Bestimmung von Magnesium in Uran 319
Krusius, F.-E., und M. Oka, Bestimmung von 17-Hydroxycorticosteroiden in menschlichem peripheren Blut 451
Kuczyński, W., Z. Adamski und B. Kullak, Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in polnischen Braunkohlenurteeren 331
Kudelja, E. S., und A. S. Dem'jančuk, Wechselstrombogen zur Anregung von Stahl zur spektrographischen Analyse 322
Kudymov, B. Ja., V. I. Malinina und V. P. Varlamov, Bestimmung von Chlor, Brom, Jod und Schwefel in Wasser 180
Kulaev, F. N., Bestimmung der relativen Löslichkeit schwer löslicher Verbindungen 426
Kullak, B., siehe Kuczyński, W.
Kunstmann, F. H., und J. C. Hamersma, Bestimmung von Germanium mit Phenylfluoron 242
Kuntze, A., Tintenschreiberpolarographen 88
Kurtz, T., siehe Cheng, K. L.
Kuznecov, V. I., und I. V. Serjakova, Leicht schmelzende Stoffgemische zur Extraktion von Ionen 165

Lago-Hermida, A., siehe Gómez-Vigide, F.
Lal, M., siehe Taimni, I. K.
Lambdin, W. J., siehe Warren, G. W.
Lambie, D. A., Genauigkeit der radiochemischen Tracer-Methoden 157
Landowne, R. A., siehe Lipsky, S. R.
de Lange, P. W., Bestimmung von Uran und Thorium in Erzen 183
Lantos, J., siehe Szarvas, P.
Lapteva, F. S., siehe Kac, M. Ja.
Larsen, M. K., siehe Byrne, J. T.
Larsen, R. P., und N. M. Ingber, Bestimmung von Brom in Uranfluoriden und -oxyden 183
Laub, H., Trennung verschiedener Anionen durch Papierchromatographie 208 [Or]

Laursen, T., und G. Espersen, Bestimmung der Aktivität der Glutaminsäure-Oxalessigsäuretransaminase in Serum 461
Laviron, E., siehe Tirouflet, J.
Laws, E. Q., Bestimmung des Insecticids Phosdrin 336
Laws, E. Q., und D. J. Webley, Bestimmung von Phosdrin 336
Lebedeva, N. V., siehe Nazarenko, V. A.
Lee, Te-Fung, Nai-Ching Wang und Nai-Kuei Shen, Nachweis von Chrom(VI) mit Plasmochin 251
Lee, W., Bestimmung der γ-strahlenden Isotopen in Gemischen mit anderen γ-Strahlern 159
Lees, M. B., und J. Folch, Bestimmung von Schwefel in biologischem Material 342
Leffingwell, T. P., G. S. Melville jr. und R. W. Riess, Bestimmung von Eisen in biologischem Material 343
Leliaert, G., J. Hoste und Z. Eeckhaut, Bestimmung von Wolfram in hochlegierten Stählen nach der Neutronenaktivierungsanalyse 323
Leonard, G. W., siehe Pakulak jr., J. M.
Leonard, M. A., siehe Belcher, R.
Liddell, H. F., und B. Saville, Colorimetrische Bestimmung von Cystein 350
Linde, H. W., L. B. Rogers und D. N. Hume, Thermometrische Titration von Borsäure 433
Lingane, J. J., und A. M. Hartley, Titration von Zink mit Cyanoferrat(II) 432. — Siehe auch Bard, A. J.
Lipscomb, H. S., siehe Guillemin, R., sowie Schally, A. V.
Lipsky, S. R., R. A. Landowne und J. E. Lovelock, Gaschromatographische Trennung von Fettsäureestern 271
Litvin, K. I., siehe Terentev, A. P.
Loeb, J., siehe Fine, J. M.
Loginova, L. G., Bestimmung von verschiedenen Stoffen in natürlichen Wässern 179
Longinov, M. F., und N. A. Ermanovič, Analyse von Einschlüssen in Stählen 322
Longwell, J., und W. D. Maniece, Bestimmung von Detergentien 180
Lovelock, J. E., siehe Lipsky, S. R.
Lowry, O. H., N. R. Robert und J. I. Kapphann, Störung der fluorimetrischen Bestimmung von Nucleotiden durch Phenole 455
Lowry, R. R., siehe Smith, L. M.
Luck, J. M., siehe Chapelle, E. W., sowie Satake, K.
Ludwieg, F., Bestimmung von Uranspaltprodukten in Pflanzen und Milch 187
Luis, P., Nachweis von Barium und Strontium in unlöslichen Sulfaten 431. — Nachweis von Schwefelsäure in unlöslichen Sulfaten 440
Luke, C. L., Photometrische Bestimmung von Tantal 439
Lynn jr., W. S., L. A. Steele und E. Staple, Bestimmung von Alkanalen, Alkanonen, Alkenalen und Alkadienalen 268
Lysyj, I., und J. E. Zarembo, Spektrophotometrische Mikro- und Halbmikrobestimmung von Schwefel in organischen Verbindungen 315
Lytle, R. I., siehe Moffat, E. D.

Ma, T. S., und J. Gwirtsman, Bestimmung von Fluor 316
McBee, E. T., siehe Miller, J. F.
McCutchon, M. A., R. T. O'Connor, E. F. DuPre, L. A. Goldblatt und W. G. Bickford, Bestimmung von Ricinelaidinsäure 271
Macdonald, F. J., Routinebestimmung von Fett in Milch und Milchprodukten nach dem butyrometrischen Verfahren 172
McDonald, H. J., L. P. Ribeiro und L. J. Banaszak, Papierchromatographische und papierelektrophoretische Trennungen unter Ausnutzung von Zentrifugalkräften 152
McDowell, B. L., A. S. Meyer jr., R. E. Feathers jr. und J. C. White, Bestimmung von Nickelspuren mit 4-Isopropyl-1,2-cyclohexandiondioxim 444
McKenna jr., T. A., und I. A. Idleman, Gaschromatographische Analyse von Kohlenwasserstoffen aus der Butandehydrierung 189
McLafferty, F. W., und R. S. Gohlke, Identifikation unbekannter Substanzen in Mischungen durch Massenspektrometrie 311
McLaren, D. R. W., Potentiometrische Titration von Legierungen 153
McLendon, H. T., siehe Davis, D. G.
Macovschi, E., und D. Moţet-Grigoraş, Potentiometrische pH-Bestimmungen 154

Máczay, L., siehe Szarvas, P.
Maddock, W. O., siehe Epstein, E.
Magee, R. J., siehe Jasim, F.
Maier, R. H., Bestimmung von Magnesium 235
Maisterra, J. H., Bestimmung von Kupfer in Chalkopyritkonzentraten 182
Majumdar, A. K., und M. M. Chakrabartty, Amperometrische Bestimmung von Palladium 260
Majumdar, A. K., und C. P. Savariar, Spektralphotometrische Bestimmung mittlerer Kupferkonzentrationen mit Tiron 231
Majumdar, A. K., und J. G. Sen Gupta, Bestimmung von Osmium mit Anthranilsäure 262
Malinina, V. I., siehe Kudymov, B. Ja.
Malinský, V., Bestimmung der Trokkensubstanz von Stärkesirupen 171
Malkina, L. A., siehe Šatko, P. P.
Mallett, M. W., und C. B. Griffith, Schmelzapparatur zur Bestimmung von Gasen in Metallen 320. — Siehe auch Hansen, W. R.
Malmberg, E. W., B. Weinstein, D. L. Fishel und R. A. Krause, Bestimmung kleiner Mengen Acetaldehyd 269
Malmstadt, H. V., und T. P. Hadjioannou, Titration von Calcium und Magnesium im Blutserum 338
Maniece, W. D., siehe Longwell, J.
Mankotia, M. S., siehe Singh, B.
Mann, S., Bestimmung von DPN in Ionenaustauscherfraktionen 111 [Or]. — Polarographie einer Sulfoniumverbindung 112 [Or]
Maranville, L. F., siehe Goldschmid, O.
Marcinkiewicz, S., siehe Green, J.
Marcy, V. M., siehe Platte, J. A.
van der Marel, H. W., Schnellbestimmung der Bodenfeuchtigkeit 184
Martin, A. E., und Ch. N. Reilley, Titration von Calcium und Kupfer mit ÄDTA 235
Martin, J. V., siehe Everest, D. A.
Martínez-Conejero, L., siehe Pino-Pérez, F.
Massani, Z. M., siehe Paladini, A. C.
Master, R. W. P., Bestimmung von Carbohydrasen 460
Masuda, Y., siehe Momose, T.
Matsumae, T., siehe Shibata, S.
Matthews, J. S., und J. F. Patchan, Automatische Titration von Peroxyden in Erdölprodukten 332
Maurel, H., siehe Ducret, L.
Maurice, J., Trennung von Diphosphat und Triphosphat 438
May, I., siehe Grimaldi, F. S.
Mayer, A. M., Störung durch Phenole bei der fluorimetrischen Bestimmung von Nucleotiden 455
Meckenstock, K.-U., siehe Umland, F.
Mehrotra, R. C., siehe Sharma, N. N.
Meinecke, K. H., siehe Fretwurst, F.
Meinke, W. W., Radiochemische Nachweisempfindlichkeit bei Neutronenaktivierungsanalysen 157
Melnikova, A. S., siehe Čerkesov, A. I.
Melville jr., G. S., siehe Leffingwell, T. P.
Melvin, E. H., siehe Glass, C. A.
Ménaché, R., Mikrobestimmung von Uropepsin im Harn 447
Meniga, A., siehe Muić, N.
Menkovskij, M. A., und A. N. Aleksandrova, Bestimmung von Germanium in der Asche fossiler Kohlen 188
Meyer jr., A. S., siehe McDowell, B. L.
Miller, B. S., siehe Daum, W. F.
Miller, F. J., und P. F. Thomason, Titration von Borsäure 433
Miller, J. F., H. Hunt und E. T. McBee, Bestimmung von Fluor 316
Miroevskaja, N. A., siehe Panasjuk, V. I.
Mišina, G. P., Bestimmung von Wasser in Mineralien nach Penfield 182
Mitchell, G. P., G. Orme und F. Farrell, Elektroden zur spektrochemischen Analyse von Lösungen 148
Mitta, A. E. A., siehe Troparevsky, A.
Mitteldorf, A. J., Spektrochemische Analyse 421
Möhl, H., und H. Schläger, Photometrische Bestimmung von Silicium in Messing 317
Möllerberg, H., siehe Barkman, R.
Möllinger, H., siehe Bayer, E.
Moffat, E. D., und R. I. Lytle, Identifizierung von Aminosäuren auf Papierchromatogrammen 346
Molčanova, S. I., siehe Ballod, A. P.
Molnár, F., und Gy. Tóth, Trennung von Thorium, Zirkonium und Niob als Sulfaten durch Anionenaustausch 238
Momose, T., und Y. Masuda, Analytische Anwendung von Hydroxyacyltetralinoximen 165

Monnier, D., und W. Haerdi, Bestimmung von Nickel neben großen Mengen anderer Kationen 256
Montaner, L., siehe Siera, F.
Moore, F. L., und S. A. Reynolds, Bestimmung von Uran-237 in gebrauchten Kernbrennstofflösungen homogener Reaktoren 180
Moore, R. V., siehe Boyle E.
Morávek V., Oscillopolarographische Bestimmung von Steroiden 449
Morris, D. F. C., und R. A. Killick, Bestimmung von Silber in Bleiglanz und Zinkblende durch Aktivierungsanalyse 327
Morris, R. J., siehe Seim, H. J.
Moskau, H., siehe Raderecht, H. J.
Mossel, D. A. A., siehe Eijgelaar, G.
Motet-Grigoraș, D., siehe Macovschi, E.
Moustafa, A. S., siehe Amin, A. M.
Müller, D., siehe Sandritter, W.
Muić, N., A. Meniga und M. Fleš, Untersuchungs der Rinderpankreas-Ribonuclease und Trennung von Insulin 463
Mukherji, A. K., und B. R. Sant, Bestimmung von Silber und Thallium 233. — Siehe auch Sant, B. R., sowie West, Ph. W.
Murthy, T. K. S., siehe Koppikar, K. S.
Musil, A., und W. Haas, Mikrobestimmung von Eisen(II)-ionen mit dem Hydrazoniumsalz der Hydrazindithiocarbaminsäure 255
Musil, A., und G. Weidmann, Trennung und Bestimmung von Nickel und Kobalt mit Tributylphosphat 258

Nagel, F., siehe Wickbold, R.
Naka, K., und H. Iwamatsu, Bestimmung von Magnesium und Calcium in sehr reiner Titanschlacke 329
Nakahara, M., siehe Fukutomi, T.
Naumann, E., Bestimmung von Chlorionen 252
Naumann, R. A., siehe Busch, D. D.
Nazarčuk, T. N., siehe Babko, A. K.
Nazarenko, V. A., N. V. Lebedeva und R. V. Ravickaja, Bestimmung von Germanium 188
Negoiu, D., siehe Popa, G.
Nehring, K., siehe Hübsch, H.
Nemoda, D. S., Abtrennung der Uranspaltprodukte von Elementen, die durch Korrosion am Reaktor in den Kernbrennstoff gelangen können 181
Nemodruk, A. A., Färbung innerkomplexer und cyclischer Salze 427
Neumann, H. G., Sauerstoffbestimmung im Kammerwasser des Auges 109 [Or]
Neurath, A. R., und F. Frič, Quantitative Auswertung von Papierchromatogrammen 151
Nielsch, W., Photometrische Kupferbestimmung 230
Nikitina, E. I., Zirkoniumbestimmung in Zirkoniumboriden und -nitrid 186
Nobs, H., siehe Geiger, E.
Nodes, J. T., Bestimmung von Ribonucleasen 463
Noë, R., siehe Peeters, H.
Nonaka, M., E. L. Pippen und G. F. Bailey, Bestimmung und Identifizierung von n-Alkanalen, 2-Alkanonen, 2-Alkenalen und 2,4-Alkadienalen 268
Norwitz, G., Bestimmung von Natrium in Kugel-Treibladungen 191
Nürnberg, H. W., Untersuchungen zur Katalyse der Wasserstoffabscheidung durch organische Stickstoffbasen an der Quecksilberkathode 99
Nygård, B., Polarographische Untersuchung von Dithio- und Diselendicarbonsäuren 112

Obolončik, V. A., siehe Pilipenko, A. T.
O'Connor, R. T., siehe McCutchon, M. A.
Oguni, Y., siehe Kamikubo, T.
Oka, M., siehe Krusius, F.-E.
Okabe, S., siehe Sugawara, K.
Oriol-Bosch, A., und K. D. Voigt, Anwendung einer Celluloseacetat-Folie für die Eiweißelektrophorese 456
Orme, G., siehe Mitchell, G. P.
Osteryoung, R. A., siehe Knight, W. S.
Owerbach, D., R. F. Hoefler und H. J. Klem, Jodgehalt von photographischen Entwicklerlösungen 186
Oxley, J. E., siehe Hills, G. J.

Pack, A., und B. Zischka, Selbst registrierende Spektrographen im Eisenhüttenlaboratorium 321
Pakulak jr., J. M., und G. W. Leonard, Differential-thermoanalytische Untersuchungen im Temperaturbereich von 20—300° C 425
Pal, R. P., Bestimmung von Penicillamin in Geweben 351

Paladini, A. C., E. Braun-Menéndez, I. S. del Frade und Z. M. Massani, Bestimmung von Angiotensin im Blut 456
Panasjuk, V. I., und N. A. Miroevskaja, Komplexometrische Zirkoniumbestimmung in Zirkongläsern und Konzentraten 186
Pande, C. S., und T. S. Srivastava, Analytical Aspects of some Organic Acids. Part V. Back Titration Procedures for the Determination of Aluminium, Zirkonium, and Thorium with Iron(III) Solution and 2-Hydroxy-3-Naphthoic Acid as Indicator 195 [Or]
Parker, W. J., Some Recent Developments and Applications of Polarography in Great Britain 88
Pastorino, R. G., siehe Seim, H. J.
Patcevič, I. V., siehe Ballod, A. P.
Patchan, J. F., siehe Matthews, J. S.
Pateau, L., siehe Ducret, L.
Patzak, R., und M. R. Zaki, Verhalten der Solochromviolett-RS-Komplexe von Zirkonium und Thorium 246
Pavlović, D., und S. Ašperger, Bestimmung von Quecksilber in Spuren in biologischem Material 340
Paz-Castro, M., siehe Bermejo-Martínez, F.
Pearl, I. A., und H. K. Benson, Bestimmung von Sulfitablaugen in Wasser 317
Pearson, W. N., E. R. Brodovsky, E. R. Carnes und W. J. Darby, Biologische Ultramikromethode zur Bestimmung von Pteroylglutaminsäure 174
Pease, B. F., und M. B. Williams, Spektrophotometrische Untersuchung von Pyridylazo-2-naphthol und seines Kupferchelates 428
Peeters, H., P. Vuylsteke und R. Noë, Wanderung von Ionen in Pufferlösungen bei elektrophoretischen Trennungen 153
Pelzová, H., siehe Horák, F.
Perold, G. W., Eindampfen und Kristallisieren kleiner Lösungsmengen 168
Perrin, D. D., Spektrophotometrische Bestimmung von Eisen 442
Perry, J. A., Quantitative IR-Analyse 149
Peterson, E. A., und H. A. Sober, Anordnung zur Herstellung von Elutionslösungen mit variablem Gradienten für Chromatographie 150
Peterson jr., H. T., Trennung des Urans von Wismut auf Ionenaustauscherpapier 435
Pfeil, E., A. Baier, und O. Balzer, Nachweis von Glucose, Fructose und Mannose nebeneinander 445
Pflug, J. L., siehe Byrne, J. T.
Pichler, É. M., Bestimmung von Natrium und Kalium mittels Ionenaustauscherharz 228
Piela, W., T. Podgłódek und A. Winczakiewicz, Bestimmung der β- und γ-Cellulose in Viscosekunstseide 191
Pieper, J., Bestimmung von Serum-Albuminen 458
Pierson, R. H., und E. C. Julian, Bestimmung von Stickstoff in Nitrocellulose sowie von Nitrocellulose in Doppelbasis-Treibmitteln 192
Pilipenko, A. T., und V. A. Obolončik, Bestimmung von Rhenium 441
Pino-Pérez, F., F. Burriel-Martí und L. Martínez-Conejero, Fällung von Palladium mit Furfurol und Hydroxylamin 260. — Analyse von Palladium und anderen Edelmetallen 260
Pippen, E. L., siehe Nonaka, M.
Pisarello, M. L., siehe Troparevsky, A.
Pitt-Rivers, R., siehe Galton, V. A.
Platte, J. A., und V. M. Marcy, Bestimmung von Zink mit Zincon in der Wasseranalyse in Gegenwart von Schwermetallen 316
Podgłódek, T., siehe Piela, W.
Podmore, D. A., Turbidimetrische Bestimmung von Plasma-Fibrinogen 351
Podol'skaja, V. I., siehe Šatko, P. P.
Ponomareva, T. F., siehe Šatko, P. P.
Popa, G., D. Negoiu und Gh. Baiulescu, Funktional-analytische Gruppen auf Palladium 259
Popat, P., siehe Harris, W. D.
Popova, O. I., Bestimmung von Titan in Zinnlegierungen 319
Porter, R. S., und J. F. Johnson, Bestimmung der Kraftstoffanteile in gebrauchten Motorölen 331
Poulik, M. C., Elektrophorese auf Stärkegel mit besonderem Puffersystem 451
Povondra, P., und Z. Šulcek, Trennung von Mangan und Erdalkalimetallen und Magnesium 328
Prather, W. D., siehe Rogers, N. E.
Priestley jr., L. J., siehe Warren, G. W.

Prospero, J. M., siehe Busch, D. D.
Pučar, Z., und Z. Jakovac, Elektrophoretische Beweglichkeit anorganischer Ionen 153
Püschel, F., siehe Steger, H.
Purkayastha, B. C., und V. R. P. Verneker, Untersuchung über die Chemie des Scandiums 434

Quaife, M. L., R. P. Geyer und H. R. Bolliger, Papierchromatographische Mikrobestimmung von Cholesterin und seinen Estern im Blut 449

Racker, E., siehe Srere, P.
Raderecht, H. J., und H. Moskau, Bestimmung der Serumlipase 464
Radmacher, W., und W. Schmitz, Bestimmung von Eisen und Aluminium in Brennstoffaschen 188
Räker, K. O., Die polarographische Bestimmung von Ascorbinsäure 102 [Or]. — Die Bestimmung von Zink und Kupfer in biologischem Material 57 [Or]
Rafols-Rovira, J. M., Kaliumbestimmung in Düngemitteln 185
Rao, G. Gopala, siehe Suryanarayana, M.
Raphael, R. A., siehe Eglinton, G.
Ratouis, M., siehe Ducret, L.
Rausch-Stroomann, J.-G., siehe Glaubitt, D.
Ravickaja, R. V., siehe Nazarenko, V. A.
Redinger, L., und J. Schmidt, Colorimetrische Phosphatbestimmung mit Ascorbinsäure 438
Reed, G. L., und H. Irving, Gerät zum Zählen der Tropfen bei chromatographischen Elutionen 150
Reeskamp, C. J., Bestimmung von Kakaoschalen in Kakaoprodukten mittels Galakturonsäurebestimmung 175
Reeve, W., Bestimmung von Natrium 429
Reilley, C. N., W. D. Cooke, und N. H Furman, Differentielle polarographische Titration 153
Reilley, C. N., und R. W. Schmidt, Endpunktsbestimmung bei chelatometrischen Titrationen mit Metallindicatoren 162. — Siehe auch Martin, A. E., sowie Sadek, F. S.
Repetschnig, H., siehe Csapo, F.
Rey-Mendoza, R., siehe Bermejo-Martínez, F.
Reynolds, Ch. A., Photometrische Bestimmung von Bor mit Viktoria-Violett 237
Reynolds, G. F., Oscillographic Polarography 65 [Or]. — The Polarography of Aluminium 24 [Or]
Reynolds, S. A., siehe Moore, F. L.
Ribeiro, L. P., siehe McDonald, H. J.
Richter, G., siehe Hörhammer, L.
Rickard, R. R., F. L. Ball und W. W. Harris, Photometrische Bestimmung von Fluor in organischen Verbindungen 315
Riess, R. W., siehe Leffingwell, T. P.
Roberts, H. R., und M. G. Kolor, Quantitative Bestimmung von Asparaginsäure und Glutaminsäure durch Horizontal-Papierchromatographie 347. — Bestimmung von Arginin, Histidin und Lysin 348
Roberts, N. R., siehe Lowry, O. H.
Roberts, W. M., Bestimmung von Strontium in Tierknochen 339
Rogers, L. B., siehe Linde, H. W.
Rogers, N. E., und W. D. Prather, Bestimmung von Uran und Beryllium in ternären Schmelzen 241
Rogers, R. N., und S. K. Yasuda, Schnellbestimmung von Fluor in organischen Verbindungen 315
Romanova, E. V., siehe Gorjušina, V. G.
Romanova, V. S., siehe Čirkov, S. K.
Rooney, R. C., Vor- und Nachteile der Verwendung von Quecksilberbodenkathoden in der Polarographie 156
Rosenbaum, E. J., Adams, R. W. und H. H. King jr., Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in Luft 177
Ruchadze, E. G., siehe Terentev, A. P.
Ružđić, I., und V. Gregorovič, Bestimmung von Eisen in Pferdeserum 343

Sadek, F. S., und Ch. N. Reilley, Bestimmung von Ammonium- und Kaliumionen neben anderen Alkalimetallen 229
Sadek, F. S., R. W. Schmid und Ch. N. Reilley, Bestimmung von Calcium neben Magnesium 236
Šafář, J., siehe Horák, F.
Sahota, S. S., siehe Singh, B.
Saltykova, V. S., und E. A. Fabrík-ova, Bestimmung von Gallium 436
Sánchez-Gerono, F., Bestimmung von cancerogenen Kohlenwasserstoffen im Blut von Krebskranken 448

Sandritter, W., und D. Müller, Bestimmung des Trockengewichtes in kleinsten biologischen Objekten 336
Sano, H., Bestimmung von Zirkonium mit m-Nitrophenylfluoron 244. — Spektralphotometrische Bestimmung von Zirkonium 245
Sant, B. R., und A. K. Mukherji, Gehaltsermittlung von Natriumtetraphenyloboratlösung 166. — Amperometrische Bestimmung von Hydrazin mit Kaliumbromat 246. — Siehe auch Mukherji, A. K.
Sapetti, C., Bestimmung von Molybdän im Boden 184
Šapiro, M. Ja., Photometrische Bestimmung von Nickel 256
Šapiro, M. Ja., und Š. I. Jablunovsky, Nachweis von Kupferionen 230
Sass, Ch., Identifizierung und Bestimmung von Fettsäuren und Gemischen aus gesättigten Fettsäuren von Caprylsäure bis Stearinsäure 269
Satake, K., und J. M. Luck, Bestimmung von Arginin mit der Reaktion von Sakaguchi 348
Šatko, P. P., N. T. Vasina, V. I. Podol'skaja, L. A. Malkina und T. F. Ponomareva, Bestimmung von Mikromengen Arsen mit Chrom(II)-salz 249
Sato, M., siehe Ishibashi, M.
Sato, T. R., Prüfung von Sauerstoffsäuren des Phosphors 247
Sauve, D. M., siehe Benkeser, R. A.
Savariar, C. P., siehe Majumdar, A. K.
Saville, B., siehe Liddell, H. F.
Sbrzesny, H., siehe Ziegler, M.
Scardi, V., und V. Bonavita, Störreaktionen zwischen Farbstoff und Serumproteinen bei der Papierelektrophorese 458. — Bestimmung von Isoniazid und d-Cycloserin in Serum 454
Schaeffer, H. F., Mikroskopischer Nachweis der Edelmetalle Gold, Platin, Iridium, Ruthenium und Palladium 234. — Bestimmung von Osmium 262
Schally, A. V., H. S. Lipscomb und R. Guillemin, Chromatographische Trennung von Oxytocin und Vasopressin 352
Schenck, H., siehe Unger, K.-D.
Schindewolf, U., Nachweisempfindlichkeit bei Neutronenaktivierungsanalysen 157
Schindler, G., siehe Grubitsch, H.
Schläger, H., siehe Möhl, H.
Schmid, R. W., siehe Reilley, Ch. N., sowie Sadek, F. S.
Schmidt, H., Wechselstrom- und Square-Wave-Polarographie 73 [Or]
Schmidt, H., Maß des Oxydationsgrades von Nahrungsfetten 169
Schmidt, J., siehe Redinger, L.
Schmidt, W., siehe Konopicky, K.
Schmitz, K.-G., siehe Unger, K.-D.
Schmitz, W., siehe Radmacher, W.
Schmulbach, C. D., Colorimetrische Bestimmung von Di-(Pyro)-phosphat in Mono-(Ortho)-phosphat 249
Schneider, R. A., siehe Helmholz, H. R.
Schöber, G., und V. Gutmann, Die Polarographie in wasserfreiem Äthylendiamin 2 [Or]
Schöniger, W., Verbrennung organischer Stoffe 315
Schöön, N.-H., Bestimmung von Thiosulfat in Gegenwart von Polythionaten und Hydrogensulfit 251
Schroll, G., siehe Benkeser, R. A.
Schulek, E., und K. Burger, Bestimmung von freiem Brom in wäßriger Bromchloridlösung 253. — Bestimmung von Jodiden 253
Schwabe, K., und H. Jehring, Wechselstrompolarographie organischer Verbindungen und Lösungsmitteleinfluß 36 [Or]
Schwarz, L., W. Deckert und H. Ketels, Bestimmung von Ooporphyrin in Eierschalen 453
Schwarzenbach, F. H., Nachweis von Cystein auf photographischer Grundlage 348
Scott, R. P. W., Nylon-Capillaren als Trennsäulen in der Gaschromatographie 421
Seibold, M., Die kombinierte Verwendung von Ionenaustauschern zur Vorbehandlung des Serums bei der Aluminiumbestimmung mit Eriochromcyanin-R 388 [Or]
Seidel, W., und H. J. Eichhoff, Spektralanalyse 421
Seim, H. J., R. J. Morris und R. G. Pastorino, Analyse von armen Uranerzen durch Ionenaustausch 327
Sen, B., Tüpfelnachweis für Gold 430. — Bestimung von Palladium mit Phenyl-α-pyridylketoxim 261
Sen Gupta, J. G., siehe Majumdar, A. K.
Serjakova, I. V., siehe Kuznecov, V. I

Sezaki, H., Bestimmung von Pyrazinamid, 1-Pyrazolyl-2-isonicotinylhydrazin und p-Pyrazinamidosalicylsäure in Urin und anderen Körperflüssigkeiten 454
Sezerat, A., Bestimmung von Heparin 448
Sharma, N. N., und R. C. Mehrotra, Mechanism of Oxidation by Cerate-Chromate Reagent 395 [Or]
Shen, Nai-Kuei, siehe Lee Te-Fung
Shibata, S., und T. Matsumae, Mikrobestimmung von Uran 240
Shibata, S., F. Takeuchi und T. Matsumae, Spektrochemische Bestimmung von Lanthan mit Neothoron 434. — Siehe auch Ishibashi, M.
Shigematsu, T., und M. Tabushi, Spektralphotometrische Uranbestimmung mit Acetylaceton 239. — Siehe auch Ishibashi, M.
Shults, W. D., Bestimmung von Europium 238
Shults, W. D., und P. F. Thomason, Coulometrische Bestimmungsmethode, Anwendung für Cu und U 155. — für Europium 238
Siera, F., und L. Montaner, Bestimmung von Quecksilber(I) mit Halogeniden und Erythrosin B als Adsorptionsindicator 237
Silk, R. S., Isolierung und quantitative Bestimmung von 14 öllöslichen Farbstoffen in Lebensmitteln 176
Sill, C. W., und C. P. Willis, Fluorimetrische Bestimmung von Beryllium im Submikrogrammbereich mit Morin 234
Simbirceva, G. D., Bestimmung des Uropepsins 447
Simley, W. G., Bestimmung von Gasen in Metallen 320
Singh, B., S. S. Sahota und M. S. Mankotia, Complexometric Estimation of Ferric Iron 275 [Or]
Singhal, S. P., siehe Jain, B. D.
Skoog, D. A., siehe West, D. M.
Slack, J. G., Bestimmung anionischer Detergentien in Flußwässern und Abwässern 180
Smetana, O., Trennung der Seltenen Erden durch fraktionierte Kristallisation 238
Smith, C. L., siehe Campbell, C.
Smith, D. M., und J. R. Hayes, Bestimmung von Spuren Kupfer und Kobalt 232. — Siehe auch Bowersox, D. F.
Smith, H. A., siehe Bennett, R. L.
Smith, J. D., siehe Guillemin, R.
Smith, L. M., R. R. Lowry und E. L. Jack, Phosphorbestimmung in Milchlipoiden 173
Smith, M. J., Papierchromatographische Bestimmung von Phosphatmischungen und -gläsern 247
Smith, R., siehe Berninger, H.
Smith, W. O., siehe Carubelli, R.
Smithies, O., Elektrophorese auf Stärkegel 451. — Trennung von Humanhämoglobinen an Stärkegel 451
Smutz, M., siehe Bethea, R. M.
Sober, H. A., siehe Peterson, E. A.
Sodomka, J., Bestimmung von monomeren Vinylacetat in Polymerisaten 334
Solodovnik, S. M., und A. I. Kondrašina, Bestimmung von Hafniumdioxyd in Zirkoniumdioxyd 185
Solomon, M., siehe Donovan, G.
Solymosi, F., und A. Varga, Bestimmung von Schwefelverbindungen nebeneinander 250
Specker, H., siehe Hartkamp, H.
Spencer, B., siehe Baum, H.
Sperry, W. M., und M. Webb, Bestimmung von Cholesterin 449
Spiridonova, S. I., Untersuchung der Zusammensetzung binärer Systeme organischer Lösungsmittel durch Titration mit Wasser ohne Trübungsindicatoren 425
Srere, P., J. R. Cooper, M. Tabachnick und E. Racker, Darstellung von Substraten und Fermenten und quantitative Bestimmung von Fermenten im Pentosephosphatcyclus 459
Srivastava, M. N., Trennung von Metallen als Sulfide 161
Srivastava, T. S., siehe Pande, C. S.
v. Stackelberg, M., Vorträge zum polarographischen Kolloquium 1. — Die Grundlagen der Polarographie 89 [Or]. — Der Rückdruck des Quecksilbertropfens als Fehlerquelle bei polarographischen Analysen 90 [Or]
Stahl, E., Adsorptionschromatographische Untersuchung von Serumlipoiden auf Kieselgelplatten 458
Stăncescu, I., siehe Donovan, G.
Stanford, F. G., Probeneinlaß-System für die Gaschromatographie 150
Staple, E., siehe Lynn jr., W. S.
Starke, K., siehe Casey, A. T.
Steele, L. A., siehe Lynn jr., W. S.
Steger, H., und F. Püschel, Bestimmung leichthydrolysierbarer Kohlenhydrate in Grün- und Rauhfuttermitteln 336
Steinberg, D., Aktivitätsbestimmung von Kohlenstoff-14-Präparaten 160

Stelos, P., und W. H. Taliaferro, Trennung von Antikörpern durch Stärkezonenelektrophorese 459
Štern, V. Ja., siehe Ballod, A. P.
Stoch, J., siehe Gregorowicz, Z.
Stockx, J., Papierchromatographische Trennung cyclischer Nucleotide 455
Stone, W. R., siehe Holness, H.
Stoss, F. H., siehe Johnson jr., H. W.
Strahm, R. D., Mikrobestimmung von Fluor in hochfluorierten Organoverbindungen 316
Strain, H. H., Analyse durch Differentialwanderung 149
Strehlow, H., siehe Becker, M.
Strelow, F. W. E., Trennung des Thoriums von Zirkonium und Seltenen Erden 435
Striewski, V., und K. Tauschwitz, Bestimmung der Serumtransaminasen 464
v., Sturm, F. Anwendbarkeitsgrenzen der polarographischen Methode in der anorganischen Analyse 11 [Or]
Sugawara, K., M. Tanaka und S. Okabe, Bestimmung von Molybdän in Wasser 179
Šulcek, Z., siehe Povondra, P.
Suryanarayana, M., und G. Gopala Rao, Oxidimetric Methods for the Volumetric Determination of Molybdenum(V). Part II. Titration with Potassium Dichromate using Diphenyl Benzidine and N-Phenylanthranilic Acid as Indicators. A Study in Redox Indicator Mechanisms 353 [Or]
Suzuki, N., Beständigkeit der Lösungen von Dithizon und Silberdithizonat in Tetrachlorkohlenstoff 312
Svach, M., siehe Coufalík, F.
Svejda, H., Zusammenfassende Darstellung der Spektralanalyse 421
Swift, E. H., siehe Bowersox, D. F.
Szabadváry, F., Geschichtliches über die Verwendung von Schwefelwasserstoff 165. — Siehe auch Erdey, L.
Szarvas, P., und J. Lantos, Verwendbarkeit von Kakothelin als Indicator in der Stannometrie 162
Szarvas, P., L. Máczay und A. Gergely, Bestimmung von Titan(IV) neben Fremdionen 244
Szepes, E., Nachweis von Nitrit mit Physostigmin 246

Tabachnick, M., siehe Srere, P.
Tabushi, M., siehe Shigematsu, T.
Taimni, I. K., und I. S. Ahuja, Unlösliche Substanzen bei qualitativen Analysen 160
Taimni, I. K., und M. Lal, Qualitative Analyse von Anionen mit Zinknitrat 160
Takahashi, A., siehe Tamamushi, R.
Takeuchi, F., siehe Shibata, S.
Talati, A. M., siehe Dave, J. S.
Taliaferro, W. H., siehe Stelos, P.
Tamamushi, R., S. Yamamoto, A. Takahashi und N. Tanaka, Einfluß von Gelatine und von Polyoxyäthylen-Laurylläther als Maximumunterdrücker auf den Diffusionsstrom bei der polarographischen Analyse anorganischer Ionen 156.
Tanaka, M., siehe Sugawara, K.
Tanaka, N., siehe Tamamushi, R.
Tang, H., siehe Ven Horst, H.
Tauschwitz, K., siehe Striewski, V.
Tavs, P., siehe Cason, J.
Terentev, A. P., K. I. Litvin und E. G. Ruchadze, Bestimmung von Calcium und Strontium 236
Tertoolen, J. F. W., Anordnung zur Endpunktsbestimmung bei Dead stop-Titrationen 157
Thomason, P. F., siehe Farrer, L. G., sowie Miller, F. J. und Shults, W. D.
Thompson, C. R., A. L. Curl und E. M. Bickoff, Gegenstromverteilung zur Isolierung von Carotinoiden, Cumestrol, Chlorogensäure und Antibioticis 173
Thomson, J. F., Isolierung cytoplasmatischer Partikelfraktionen aus tierischem Gewebe 459
T'ien, Ping-Shih, und K'uei Wang, Nachweis und Bestimmung von Blei mit Gallein 244. — Heterometrische Titration von Palladium(II) mit 5-Iminothiazolin-2-thioamid 260
Tien T'sing-Chuan, siehe Young Nan-Sun 250
Tipper, C. F. H., siehe Cartlidge, J.
Tirouflet, J., und E. Laviron, La Séparation des Composés Analogues ou Isomerès en Polarographie Classique et en Oscillopolarographie 43 [Or]
Tölgyessy, Gy., Radiometrische Titration mit markierter Hexacyanoferrat(II)-maßlösung 158
Tolmačev, V. N., und A. Ja. Tulčinskaja, Bestimmung von Kupfer 430
Topčiev, A. V., siehe Ballod, A. P.

Tóth, Gy., siehe Molnár, F.
Troparevsky, A., A. E. A. Mitta und M. L. Pisarello, Chromatographische Bestimmung von Xylose und Arabinose in Pentosen aus Sojasamen 187
Trzeciak, M. J., siehe Hansen, W. R.
Tulćinskaja, A. Ja., siehe Tolmaćev, V. N.

Umland, F., W. Hoffmann und K.-U. Meckenstock, Über die Verteilung von Metall-8-hydroxychinolinverbindungen zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln. VI. Untersuchungen über die Oxinatokomplexe von Beryllium, Strontium und Barium 211 [Or]
Umland, F., und K.-U. Meckenstock, Verteilung der Metall(II)-chelate von 7-substituiertem 8-Hydroxychinolin zwischen Wasser und Chloroform 167
Unger, K.-D., K.-G. Schmitz, K. H. Gerdom und H. Schenk, Vakuumheißextraktion von Gasen im Kohletiegel für die Analyse von Stahl 321
Unterharnscheidt, F., siehe Carcasona, A.

Vahrman, M., Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in Teeren 331
Vajnštejn, E. E., siehe Beljaev, Ju. I.
Vámos, E., Übersicht über die Adsorptionschromatographie 149
Van Che-Bin, Papierelektrophorese zur Bestimmung der Eiweißfraktionen des Blutes 456
Varga, A., siehe Solymosi, F.
Varlamov, V. P., siehe Kudymov, B. Ja.
Vasina, N. T., siehe Šatko, P. P.
deVay, J. E., A. R. Weinhold und G. Zweig, Papierchromatographische Untersuchung von Aminosäuren 347
Verneker, V. R. P., siehe Purkayastha, B. C.
Vianello, E., Einfluß der Geschwindigkeit der Spannungsänderung in der oscillographischen Polarographie 88
Vielstich, W., Theorie und Anwendung der rotierenden Scheibenelektrode 84 [Or]
Vlodavec, N. I., Fällung von Thorium mit Tannin 435
Voigt, K. D., siehe Oriol-Bosch, A.
Volodarskaja, R. S., Antimonbestimmung in Bronzen 318
Vonesch, E. E., siehe Guagnini, A. O.
deVries, J. E., siehe Daum, W. F.
Vuylsteke, P., siehe Peeters, H.

Waalkes, T. P., Bestimmung von 5-Hydroxytryptamin in menschlichem Blut 349
Wachsmuth, H., und L. van Koeckhoven, Identifizierung und colorimetrische Bestimmung von Hydroxyindolessigsäure in Urin 453
Wagner, H., Untersuchungen über die katalytische Welle des Chinonderivates Bayer E 39 99. — Siehe auch Hörhammer, L.
Wagner jr., V. L., und J. H. Yoe, Verwendung von Thioäpfelsäure zur Bestimmung von Rhodium neben Palladium 259. — Spektralphotometrische Bestimmung von Palladium 261
Waldbott-von-Bassenheim, N., Halbmikrobestimmung der Acidität von Chromleder 191
Waldmann, H., Überblick über die qualitative Mikroanalyse und chemische Mikroskopie 424
Walter, D. I., Bestimmungen von Gasen in Metallen 320
Wang, K'uei, siehe T'ien, Ping-Shih
Wang Nai-Ching, siehe Lee, Te-Fung
Warren, G. W., W. J. Lambdin, J. F. Haskin und V. A. Yarborough, Analyse der Produkte von Aldolkondensationen 268
Warren, G. W., L. J. Priestley jr., J. F. Haskin und V. A. Yarborough, Untersuchung organischer Chlorverbindungen 267
Watt, P. R., siehe Green, J.
Webb, J. R., siehe Fennell, T. R. F. W.
Webb, M., siehe Sperry, W. M.
Webley, D. J., siehe Laws, E. Q.
Weidmann, G., und J. Drabner, Papierchromatographische Trennung von Kupfer, Silber und Gold 231. — Siehe auch Musil, A.
Weinhold, A. R., siehe DeVay, J. E.
Weinstein, B., siehe Malmberg, E. W.
Weissman, M., siehe Klein, B.
Weisz, H., Ringofenmethode 160, 312
Weitkamp, H., siehe Korte, F.
Wendlandt, W. W., Untersuchung über die Zersetzung von Kupferron- und Neokupferronkomplexen 434
West, D. M., und D. A. Skoog, Maßanalytische Bestimmung von Glycerin in wäßriger Lösung 272

West, Ph. W., und A. K. Mukherji, Mikroanalytische Trennung und Nachweis von 35 Metallionen 312
West, T. S., siehe Belcher, R., sowie Hoyle, W.
White, J. C., siehe McDowell, B. L.
Wickbold, R., und F. Nagel, Bestimmung von Borsäure 433
Wilkins, D. H., Reaktion von Metallen mit Metallfluorescenzindicatoren 162. — Bestimmung von Chrom, Kobalt(III) und Kupfer 251. — Chelatometrische Bestimmung von Kobalt und Eisen 443. — Bestimmung von Nickel, Kobalt, Eisen und Zink in Ferriten 325
Wilkins, D. H., und L. E. Hibbs jr., Untersuchung von schwach magnetischen Legierungen 181
Will, F. G., und C. A. Knorr, Oscillographische Bestimmung der auf der Elektrodenoberfläche adsorbierten reduzierbaren und oxydierbaren Stoffe 87
Willard, H. H., und F. Fenwick, Reaktionen an polarisierten Platinelektroden 154
Williams, A. F., und D. Kenyon, Polarographische Bestimmung von Dibutylphthalat in Nitroglycerin enthaltenden Treibstoffen 335
Williams, M. B., siehe Pease, B. F.
Willis, C. P., siehe Sill, C. W.
Willis, V., Gaschromatographische Trennung von Proben, die reiner sind als das Trägergas 422
Wilson, C. L., siehe Jasim, F.
Winczakiewicz, A., siehe Piela, W.
Winkler, W. O., Bestimmung von Kakaoschalen in Kakaoprodukten mittels Galakturonsäurebestimmung 175
Wise, W. M., Bestimmung von Wasserstoff, der als Wasser oder Fluorwasserstoff in Urantetrafluorid oder Magnesiumfluorid vorliegt 228
Wöstmann, B., Polarographische Bestimmung von Cystin in Weizen oder Mehl 171
Wolfarth, E. F., siehe Bentley, F. F.
Wong, F. F., siehe Carson, J. F.
Yamamoto, K., Bestimmung von Kupfer in Pflanzenasche 187
Yamamoto, S., siehe Tamamushi, R.
Yankov, H. F., Gravimetrische Bestimmung von Kalium in Gläsern und Silicaten 329
Yarborough, V. A., siehe Warren, G. W.
Yasuda, S. K., siehe Rogers, R. N.
Yoe, J. H., und A. R. Armstrong, Bestimmung von Titan 168. — Siehe auch Jacobs, W. D., sowie Wagner jr., V. L.
Young Nan-Sun, T'sing-Chuan Tien und Sheau-Shya Kao, Bestimmung von Antimon und Arsen nach der Dead stop-Methode 250
Youngs, C. G., Gaschromatographische Analyse einer Anzahl von Aminosäuren nach Umwandlung in N-Acetyl-Butylester 347

Zabrodina, K. S., siehe Klimova, V. A.
Zak, B., W. M. Hindman und M. Fisher, Bestimmung von Calcium und Magnesium 339. — Siehe auch Zlatkis, A.
Zaki, M. R., siehe Patzak, R.
Zakora, L. S., siehe Edelman, I. I.
Zarembo, J. E., siehe Lysyj, I.
Zatučnaja, L. A., siehe Evlašin, L. S.
Ždanov, A. K., V. A. Chadeev und G. D. Jakovenko, Jodometrische Bestimmung von Kobalt 443
Ziegler, M., H. Sbrzesny und O. Glemser, Die Extraktion des Silbers als Tri-n-butylammonium-silbersaccharinat 411 [Or]
Zimmermann, H., Bestimmung von Schwefelspuren in kleinen Luftmengen 176
Zinner, G., Papierchromatographischer Nachweis von D-Galaktose neben Glucose 446
Zischka, B., siehe Pack, A.
Zlatkis, A., B. Zak und A. J. Boyle, Bestimmung von Cholesterin 449
Zmbov, K. F., siehe Dogramadži, N. N.
Zweig, G., Papierchromatographische Trenn- und Identifizierungsverfahren 151. — Siehe auch DeVay, J. E.

Sachverzeichnis

(Die Salze sind bei den betreffenden Metallen zu suchen.
Die mit [L] bezeichneten Stellen sind Literaturbesprechungen.)

Abfallösungen, Bestimmung von ^{60}Co-Spurenaktivitäten in Hanford-Abfalllösungen 330
Abgase, Typenanalyse von Automobilabgasen 178
Absorptionsspektren, Vergleichsmessungen an Absorptionsspektren papierchromatographisch isolierter Substanzen durch Reflexion 310
Abwasser, Bestimmung anionischer Detergentien 180
Acetaldehyd, Bestimmung kleiner Mengen 269; Bestimmung des Kondensationsproduktes mit Butyraldehyd 268
Acetamidin, polarographische Eigenschaften 52
Aceton, Bestimmung in der Atemluft 177
Acetophenon-o-Dichlorbenzol, zur Extraktion des Phosphat-Safraninkomplexes 437
Acetylaceton, zur Bestimmung von Uran 239
Acetylacetonate verschiedener Metalle, Bildungskonstanten 427
N-Acetyl-butylester, bei der Analyse von Aminosäuren 347
α-Acetyl-β-phenyl-selenharnstoff, zur Analyse von Palladium und anderen Edelmetallen 260
Acidität. Bestimmung in Chromleder 191
Actinium-227, Resonanz-Einfangintegral 157
Adenosin-2′-3′-cyclophosphat, R_f-Wert 455
Adsorbentien, Prüfung durch Gaschromatographie 423
Adsorptionschromatographie, Übersicht 149
Adsorptions-Fluorescenzindicatoren 426
ÄDTA (Äthylendiamintetraacetat), Einfluß auf die Zinktitration mit Hexacyanoferrat(II) 432
ÄDTA-Titrationen, Theorie der Titration mit Metallindicatoren 311; Endpunktsbestimmung mit Metallindicatoren 162
ÄDTE (Äthylendiamintetraessigsäure), Verwendung in der Phasenanalyse 166; zur Titration von Calcium und Kupfer 235; potentiometrische und amperometrische Bestimmung 166; Wirkung von Oxydationsmitteln auf ÄDTE 167; Einfluß auf den Nachweis von Fluorid 252
ÄGTA (Äthylenglykoltretaacetat), zur Mikrobestimmung von Eisen 254
Aequilenin, Bestimmung 449
Aequilin, Bestimmung 449
Äthan, Bestimmung 422
Äthanol, polarographische Bestimmung 39; Untersuchung binärer Systeme mit Isoamylalkohol 425
Äthoxydiamino-acridinlactat, Verwendung als Indicator 426
1-Äthyl-1-n-butyl-1-n-octylacetamidin, polarographische Eigenschaften 52
Äthylendiamin, Polarographie in wasserfreiem Äthylendiamin 2
Äthylendiamintetraacetat, siehe ÄDTA
Äthylendiammoniumchlorid, als Eluiermittel mehrwertiger Kationen von Ionenaustauschern 310
Äthylenglykol-bis-(β-aminoäthyläther)-N:N′-tetraessigsäure, zur Bestimmung von Calcium und Magnesium nebeneinander 236
Äthylenglykoltetraacetat, siehe ÄGTA
Äthylenoxydkondensate, Analyse 335
2-Äthyl-hexyl-vinyläther, Bestimmung in Mischungen 334
Äthyl-vinyläther, Bestimmung in Mischungen 334
Agargel, Nachweis von Anionen und Kationen auf Agargel 151
Alanin, Bestimmung 347, 350
β-Alanin, Bestimmung 347
Albumine, Bestimmung im Blut 457; Identifizierung im Humanserum 457; Bestimmung von Serum 458
Aldolase, Bestimmung 460
Aldolkondensationen, Analyse der Produkte 268
Alizarin, Zinn(IV)-komplexe zur Zinnbestimmung 243
2,4-Alkadienale, Bestimmung 267; Trennung und Identifizierung 268
Alkalichlorid-Salzsolen, Bestimmung von Vanadium 329
Alkalihydrogenarsenate, papierchromatographische Trennung 151
Alkalihydrogenphosphate, papierchromatographische Trennung 151
Alkalimetalle, Bestimmung von Ammonium und Kalium 229; Abtrennung von Thorium 435

Alkali-Veronalpufferlösungen, bei elektrophoretischen Trennungen 153
Alkaloide, papierchromatographische Trennung 151
n-Alkanale, Bestimmung 267; Trennung und Identifizierung 268
Alkane, IR-Spektren 149; polarographische Analyse der Reaktionsprodukte der Nitrierung 265
2-Alkanone, Bestimmung 267; Trennung und Identifizierung 268
2-Alkenale, Bestimmung 267; Trennung und Identifizierung 268
Alkene, IR-Spektren 149
Alkohol, Bestimmung in Weinen und Destillaten 169
Alkohole, gaschromatographische Trennung 150
Alkoxylgruppen, Bestimmung 265
Alkylsulfate, Analyse geradkettiger Alkylsulfate 334
Aluminium, Bildungskonstante des Acetylacetonates 427; Nachweis 230; Nachweis und Abtrennung 312; Bestimmung 195, 196; polarographische Untersuchung 24; Bestimmung mit Solochromviolett RS 156; Bestimmung als Antimonat 160; Abtrennung von Thorium 134, 435; Abtrennung von Uranspaltprodukten 181; Bestimmung in Seltenen Erden 318; in Mutterlaugen der Seesalzgewinnung 122; in Brennstoffaschen 188; Vorbehandlung des Serums zur Aluminiumbestimmung 388; Einfluß auf die Ca-Bestimmung 365; auf die Chrombestimmung 367; Bildung der Molybdatokieselsäure in Anwesenheit von Aluminium 201; Bestimmung von Calcium 237; von Silicium 35; von Nickel neben Aluminium 257
Aluminiumlegierungen, polarographische Untersuchung 24; Bestimmung von Silicium 198
Ameisensäure, Mikrobestimmung 270
Amide, massenspektrometrische Analyse aliphatischer Amide 267; Analyse fettsaurer Amide 334
Amidine, polarographische Untersuchung 50
1,3-di-(p-Amidino-o-bromophenoxy)-propan, polarographische Eigenschaften 53, 56
1,3-di-(p-Amidino-o-jodophenoxy)-propan, polarographische Eigenschaften 53
1,5-di-(p-Amidinophenoxy)-pentan, polarographische Eigenschaften 53
1,3-di-(p-Amidinophenoxy)-propan, polarographische Eigenschaften 53
Amidoschwarz 10 B, Störreaktionen mit Proteinen auf Papierchromatogrammen 458
Amidosulfonate, Analyse 335
Amingemische, Bestimmung von sek. β-Oxyäthylaminen 58
γ-Aminobuttersäure, Bestimmung 347
Aminopolycarboxylsäuren, Untersuchung der Kupferchelate 231
Aminosäuren, Identifizierung auf Papierchromatogrammen 346; papierchromatographische Untersuchung 345; einzelner Aminosäuren 347; Ultraviolettdensitometrie der Papierchromatogramme 346; Aktivitätsbestimmung von Kohlenstoff-14 160; Analysen nach Umwandlung in N-Acetyl-Butylester 347; Abtrennung 450
α-Aminosäuren, Nachweis kleiner Mengen 346
Ammonium, Bestimmung neben Alkalimetallen 229
Ammoniumacetat, Titration in Eisessig 154
Ammoniumchlorid, Bestimmung von Calcium 237
Ammoniumeisen(II)-sulfat, Reinheit und homogene Zusammensetzung 164
Ammoniumnitrite, Bestimmung von Nitrit in organischen Ammoniumnitriten 266
Ammoniumperoxydisulfat, IR-Spektrum und thermische Beständigkeit 164
Ammoniumsulfat, IR-Spektrum und thermische Beständigkeit 164
Amperometrie, Entwicklung 313
Analyse, Überblick über die modernen Analysenverfahren 313; Überblick über die qualitative Mikroanalyse und chemische Mikroskopie 424; Verwendung der Differentialwanderung 149; Anwendbarkeitsgrenzen der Polarographie in der anorganischen Analyse 11; unlösliche Substanzen bei qualitativen Analysen 160; Verwendung von ÄDTA in der chemischen Phasenanalyse 166; qualitative Analyse der Anionen 160; Verwendung von Natriumtetraphenyloborat 428; Rationalisierung der chemischen Analyse 163
Analytische Methoden, einheitliche Gestaltung 424
Angiotensin, Bestimmung im Blut 456
Anionen, qualitative Analyse der Anionen mit Zinknitrat 160; Nachweis auf Agargel 151; Bestimmung durch

Diffusionsanalyse an Gelen 152; Trennung und colorimetrische Bestimmung farbloser anorganischer Anionen 424; Trennung durch Papierchromatographie 208
Anorganische Analyse, Anwendbarkeitsgrenzen in der Polarographie 11
Anthracen, Aktivitätsbestimmung von Kohlenstoff-14 160
Anthranilsäure, zur Bestimmung von Osmium 262
Antibiotica, Isolierung 173
Antikörper, Trennung durch Elektrophorese 459
Antimon, Nachweis und Abtrennung 312; Bestimmung gemeinsam mit Arsen 250; Abtrennung 161; Bestimmung in Wasser 179; in Bronzen 318; Einfluß auf die Tellurbestimmung 291; Bestimmung von Eisen neben Antimon 442
Antimon(III), Einfluß auf die Bestimmung von Tantal mit Phenylfluoron 439
Antimonate, Verwendung in der Analyse 160
Antiserum, Trennung von Kaninchenantiserum durch Elektrophorese 459
APANS, zur Bestimmung von Thorium 325
Arabinose, Bestimmung in Pentosanen aus Sojasamen 187
Arginin, Bestimmung 348, 350; nach der Reaktion von SAKAGUCHI 348; Bestimmung in Eiweißhydrolysaten 348; in der Rattenleber 455
Argon, gaschromatographische Untersuchung an unreinem Argon 422
Aromatische Verbindungen, IR-Spektren 149; Bestimmung in Automobilabgasen 178
Arsen, polarographische Reduktion des dreiwertigen Arsens 439; Nachweis und Abtrennung 312; Bestimmung mit Chrom(II)-salz 249; Abtrennung 161; Bestimmung gemeinsam mit Antimon 250; Bestimmung in Wasser 179; Bestimmung von Eisen neben Arsen 442
Arsenat, Bestimmung auf Agargel 152
Arsenate, Verwendung in der Analyse 160; Trennung von Alkalihydrogenarsenaten 151
o-Arsonophenylazo-chromotropsäure, zur Bestimmung von Uran 240
2-o-Arsonophenylazo-2-(1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure), zur Bestimmung von Lanthan 434
1-(o-Arsonophenylazo)-2-naphthol-3,6-disulfonsäure, zur Bestimmung von Thorium in verschiedenen Materialien 325
Arylsulfatase, Bestimmung im Menschenharn 460
Aschen, Bestimmung von Kupfer in Pflanzenasche 187; von Beryllium in Knochenasche 235; von Thorium in Kohlenasche 136; von Germanium in der Asche fossiler Kohlen 188; von Phosphor in Aschen fester Brennstoffe 331; von Eisen und Aluminium in Brennstoffaschen 188
Ascorbinsäure, zur Bestimmung von Phosphat 438; Zusammenfassung der Bestimmungsmethoden 175; Bestimmung 12; polarographische Bestimmung 102
Asparaginsäure, Bestimmung 347; papierchromatographische Abtrennung 151; papierchromatographische Verfolgung der Veresterung 151; Bestimmung in der Rattenleber 455
L-Asparaginsäure, Bestimmung 347
Atemluft, Bestimmung von Aceton 177
Auge, Bestimmung von Sauerstoff im Kammerwasser des Auges 109
Augenlinse, Beeinflussung des Sauerstoffverbrauches durch chemische und physikalische Einwirkungen 108
Augenlinsen von Kälbern, Bestimmung von DPN 111
Aurazin, Verwendung als Indicator 426
Austauscher, Chromatographie von Dipeptiden an Carboxylaustauschern 351
Automobilabgase, Typenanalyse 178
Azocarmin B, Störreaktion mit Proteinen auf Papierchromatogrammen 458
Azofarbstoffe, zur Bestimmung von Palladium 259
1-Azo-2-hydroxy-3-(2,4-dimethylcarboxanilido)-naphthalin-1′-(2-hydroxybenzol) zur Bestimmung von Magnesium 235
Azur A, Bestimmung im Urin 455

Backfette, Bestimmung von Farbstoffen 176
Backwaren, Bestimmung von Farbstoffen 176
Barium, Verteilung der Oxinatokomplexe zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln 211; Nachweis und Abtrennung 312; Bestimmung 224; als Antimonat 160; Abtrennung 161; Trennung des Calciums von

Barium 237; Abtrennung von Thorium 435; Nachweis in unlöslichen Sulfaten 431; Einfluß auf die Eisenbestimmung 277
Barium-140, Bestimmung in Pflanzen und Milch 187
Bariumacetat, Titration in Eisessig 154
Bariumjodid, thermische Beständigkeit und Infrarotspektrum 164
Bariumsalze, IR-Spektren von Bariumsalzen anionischer oberflächenaktiver Stoffe 335
Bathocuproin, zur Bestimmung von Fe, Co und Cu 424
Batophenanthrolin, zur Bestimmung von Fe, Co und Cu 424
Benzamidin, polarographische Eigenschaften 52
Benzin, massenspektrometrische Analyse 190; Bestimmung in Automobilabgasen 178
Benzole, IR-Spektren substituierter Benzole 149
Benzylidenrhodanin, zur Bestimmung von Ionen 425
Beryllium, papierelektrophoretische Beweglichkeit 153; Verteilung der Oxinatokomplexe zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln 211; Bildungskonstante des Acetylacetonates 427; Nachweis und Abtrennung 312; Bestimmung 216; fluorimetrische Bestimmung mit Morin 234; Bestimmung als Antimonat 160; Abtrennung von Thorium 435; Bestimmung in Filterpapier 190; in ternären Schmelzen von Fluoriden 241
Beryllium-Uran-Natriumfluoride, Bestimmung von Uran und Beryllium 241
Betriebskontrolle, Entwicklung analytischer Verfahren 313
Biochemie, Entwicklung der biochemischen Analyse 313
Biologische Aktivität, Bestimmung in elektrophoretisch getrennten wertvollen biologischen Substanzen 344
Biologische Objekte, Bestimmung des Trockengewichtes in kleinsten biologischen Objekten 336
Biologisches Material, elektrophoretische zweidimensionale Trennung 344; Bestimmung von Zink und Kupfer 57; von Quecksilber 340; von Gallium und Molybdän 445; des Gesamtschwefels 342; von Eisen und Eisen-59 343
Biologisch wichtige Substanzen, elektrochromatographische zweidimensionale Trennung 344
Biphenyle, IR-Spektren 149
N,N′-Bis(3-dimethylaminopropyl)-dithiooxamid, zur Bestimmung von Ruthenium 259
Bismuthiol I und II, zur Titration von Palladium 260
Blei, Bildungskonstante des Acetylacetonates 427; Nachweis und Abtrennung 312; Analyse in Gemischen 166; Bestimmung 156, 158; mit Gallein 244; Bestimmung auf Gelen 152; auf Agargel 152; an Ionenaustauschern 310; Bestimmung neben Zink 158; Abtrennung von Uranspaltprodukten 181; Bestimmung in Lebensmittelfarbstoffen 19; in Wasser 179; in Erzen 311; Einfluß auf die Tellurbestimmung 291; Bestimmung von Zinn neben Blei 23
Bleiacetat, Titration in Eisessig 154
Bleiglanz, Bestimmung von Silber durch Aktivierungsanalyse 327
Bleioxyd, Analyse in Gemischen 166
Blut, Bestimmung von Kohlenmonoxyd 341; von Kohlenoxydhämoglobin 452; cancerogener Kohlenwasserstoffe 448; von 5-Hydroxytryptamin in menschlichem Blut 349; von Cholesterin und seinen Estern 449; von Hydroxycorticosteroiden in menschlichem periphärem Blut 451; der Eiweißfraktionen 456; von Angiotensin 456
Blutserum, Bestimmung von Calcium und Magnesium 338; von Calcium in Rinderblutserum 338; verschiedener Aminosäuren 350
Boden, Schnellbestimmung von Feuchtigkeit 184; Bestimmung von Molybdän 184
Bodenextrakt, Bestimmung von Eisen 185
Bodenzahl, Einfluß der Probengröße auf die Bodenzahl 422
Bohnenschrot, Bestimmung von Stickstoff 283
Bor, Bestimmung mit Viktoria-Violett 237; Bestimmung des organisch gebundenen Bors 433; spektroskopische Bestimmung kleiner Mengen in Eisenlegierungen 322; Bestimmung in Gläsern 433
Borderivate, Reaktion aromatischer Borderivate mit Quecksilberionen 301
Borsäure, Bestimmung 433; thermometrische Titration 433
Borverbindungen, mercurimetrische Titrationen 301
Braunkohlenurteere, Bestimmung von Kohlenwasserstoffen 331

Brennstoffaschen, Bestimmung von Eisen und Aluminium 188
Brennstoffe, Bestimmung von Phosphor in Aschen fester Brennstoffe 331
Brenzcatechin-3,5-disulfonsäure, Verwendung des Natriumsalzes zur Kupferbestimmung 231
Brillantgrün, zur Bestimmung von Ionen 425
Brom, coulometrische Bestimmung 155; Bestimmung in unbekannten Substanzen 311; in wäßriger Bromchloridlösung 253; Bestimmung in Wasser 180; in Uranfluoriden und -oxyden 183; in Katalysatoren der Erdölindustrie 333
Bromat, Abtrennung 209
Bromchloridlösung, Bestimmung von Brom 253
Bromid, Bestimmung 383; Abtrennung 209
Bromphenolblau, Störreaktionen mit Proteinen auf Papierchromatogrammen 458
N-Bromsuccinimid, zur Bestimmung von Arginin 348
Bronzen, Bestimmung von Antimon 318
Bullenspermien, Bestimmung des Trokkengewichtes 336
Bullenthymuslymphocyten, Bestimmung des Trockengewichtes 336
n-Butan, IR-Spektrum 149
Butandehydrierung, Analyse der Kohlenwasserstoffe 189
Butene, IR-Spektren 149
Butter, Bestimmung des Nichtfettgehaltes 169; von Farbstoffen 176
Buttersäure, chromatographische Bestimmung 423
Butylhydroperoxyd, R_f-Wert 268
n-Butylvinyläther, Bestimmung in Mischungen 334
Butyraldehyd, Bestimmung des Kondensationsproduktes mit Acetaldehyd und mit Isobutyraldehyd 268
2-Butyryloxim-5, 6, 7, 8-tetrahydro-1-naphthol, Verwendung zur Kupferbestimmung 165

Cadmium, Verteilung von Chelaten zwischen Wasser und Chloroform 167; Nachweis und Abtrennung 312; Bestimmung 12, 156; Bestimmung auf Agargel 152; Bestimmung als Antimonat 160; Abtrennung von Cu und Co 232; von Thorium 134, 435; Bestimmung neben Indium 23; Bestimmung in Wasser 179; Einfluß auf die Tellurbestimmung 288
Cadmiumacetat, Titration in Eisessig 154
Cadmiumchlorid, thermische Beständigkeit und Infrarotspektrum 164; polarographische Bestimmung 3
Cadmiumnitrat, polarographische Bestimmung 3
Cadiumperchlorat, polarographische Bestimmung 3
Caesium-133, Analyse in Gemischen 159
Caesium-137, Analyse in Gemischen 159; Bestimmung in Pflanzen und Milch 187
Caesiumbromid-Gebiet, in der IR-Absorptionsanalyse 149
Calcein, bei der Bestimmung von Kobalt und Eisen 443
Calcium, Nachweis und Abtrennung 312; Bestimmung 221, 236; Bestimmung an Ionenaustauschern 310; Bestimmung als Antimonat 160; Titration mit ÄDTA 235; Bestimmung neben Magnesium 236; Trennung von Barium 237; Abtrennung von Thorium 134, 435; Bestimmung neben Eisen und Aluminium und Ammoniumchlorid 237; Bestimmung in sehr reiner Titanschlacke 329; in Mutterlaugen der Seesalzgewinnung 122; im Blutserum 338; flammenphotometrische Bestimmung in Rinderblutserum 338; Bestimmung im Urin 338, 339; Einfluß der Begleitelemente auf die Bestimmung 365; Einfluß auf die Aluminiumbestimmung 389; auf die Chrombestimmung 367; auf die Eisenbestimmung 277; Bestimmung von wenig Strontium-90 neben viel Calcium 237; von Nickel neben Calcium 257
Calciumacetat, Titration in Eisessig 154
Calciumcarbid, Analyse in Gemischen 166
Calciumoxyd, Analyse in Gemischen 166
Calciumsulfid, Analyse in Gemischen 166
Campherchinon, polarographische Bestimmung 40
Caprylsäure, Bestimmung 269
Carbohydrasen, Bestimmung 460
7-[α-(o-Carbomethoxyanilino)-benzyl]-8-hydroxychinolin, Verteilung der Metallchelate zwischen Wasser und Chloroform 167
Carbonat, Bestimmung 158
Carbonate, Trenung des Mangans von Erdalkalien und Magnesium 328
2-Carboxy-2′-hydroxy-5′-sulfo-formazylbenzol, zur Bestimmung von Zink

neben Schwermetallen in der Wasseranalyse 316
Carboxylaustauscher, zur Trennung argininhaltiger synthetischer Dipeptide 351
Carotin, Bestimmung 458
Carotinoide, Isolierung 173
Cellulose, Bestimmung von β- und γ-Cellulose in Viscosekunstseide 191
Celluloseacetat-Folie, Anwendung für die Eiweißelektrophorese 456
Cer, Nachweis und Abtrennung 312
Cer-144, Analyse in Gemischen 159
Cer(IV), Bestimmung 162; coulometrische Bestimmung 155
Cerat-Chromat-Reagens, Mechanismus der Oxydation 395
Chalkopyritkonzentrate, Bestimmung von Kupfer 182
Chelatometrie, Theorie der Titrationen mit Metallindicatoren 311; Endpunktsbestimmung mit Metallindicatoren 162
Chinakohl, Bestimmung von Stickstoff 283
Chinalizarin, Zinn(IV)-komplexe zur Zinnbestimmung 243
Chinin, Verwendung als Indicator 426
Chinizarin, Zinn (IV)-komplexe zur Zinnbestimmung 243
Chinolinphosphormolybdat, Halbmikrobestimmung von Phosphor 314
Chinonderivat Bayer E 39, Untersuchung der katalytischen Welle 99
Chinone, coulometrische Bestimmung 155
Chlor, Bestimmung kleiner Chlorionenkonzentrationen 252; Bestimmung in unbekannten Substanzen 311; in Wasser 180; in Katalysatoren der Erdölindustrie 333
Chlorat, Abtrennung 209
1-Chlorbutan, Bestimmung 267
Chlorid, Bestimmung 383; auf Agargel 151; Abtrennung 209; Bestimmung in Mutterlaugen der Seesalzgewinnung 123
Chlorit, Abtrennung 209
2-Chloroäthylvinyläther, Bestimmung in Mischungen 334
4-Chlorobenzamidin, polarographische Eigenschaften 52
Chloroform, Bestimmung 267
Chlorogensäure, Isolierung 173
4-Chlorophenoxyacetamidin, polarographische Eigenschaften 52
N-(p-Chlorophenyl)-4-hydroxybenzamidin, polarographische Eigenschaften 53
Chlorverbindungen, Untersuchung organischer Chlorverbindungen 267
Cholesterin, Bestimmung 449, 458; Bestimmung und Abtrennung des freien und veresterten Cholesterins 344; Bestimmung im Blut 449
Cholesterinester, Bestimmung im Blut 449
Cholin, Bestimmung im Serum 345
Chrom, Nachweis und Abtrennung 312; Bestimmung 251; Bestimmung als Arsenat 160; als Antimonat 160; als Tellurat oder Vanadat 160; als Wolframat 160; Bestimmung neben Begleitelementen 367; Trennung von Thorium 133, 134; von Uranspaltprodukten 181; Einfluß auf die Eisenbestimmung 277
Chrom(VI), Nachweis mit Plasmochin 251; Einfluß auf die Bestimmung von Tantal mit Phenylfluoron 439
Chromat, Bestimmung 158
Chromat-Cerat-Reagens, Mechanismus der Oxydation 395
Chromatographie, Übersicht über die Adsorptionschromatographie 149; Analysenmethoden der Gas-flüssig-, Gas-fest- und Flüssig-flüssig-Verteilungschromatographie 149; Transport der Substanzen in der Trennsäule durch Dampf 423; Anordnung zur Herstellung von Elutionslösungen mit variablen Gradienten 150; Gerät zum Zählen der Tropfen bei chromatographischen Elutionen 150
Chromleder, Bestimmung der Acidität 191
Chromotropsäure, analytische Verwendung der Azoverbindungen 369
Chrom(II)-salz, zur Bestimmung von Arsen 249
Chromsalzlösungen, Bestimmung der freien Säure 163
Chromstahl, Analyse 162
Chronopotentiometrie, Durchführung der derivativen Chronopotentiometrie 423
Citrat, Einfluß auf die Fluoridbestimmung 252
Coeruloplasmin, Identifizierung 457; Bestimmung in Plasma oder Serum 462
Corticosteron, Bestimmung in Plasma und Nebennieren von Ratten 450
Cortison, Bestimmung 449; Abtrennung 450
Coulometrie, Entwicklung 313; Redoxtitrationen bei konstantem Potential 154; Titrationen mit Zinn(II)-lösungen 155

Coulometrische Jodometrie 155
Cumestrol, Isolierung 173; aus Klee 173
Cyanid, Bestimmung 115
Cyanoferrat(II), zur Zinktitration 432
Cyclische Verbindungen, IR-Spektren 149
Cyclohexan, zur Extraktion der Jodide von Indium und Thallium 241
Cyclohexandiamintetraessigsäure, zur Kupferbestimmung 230
Cyclohexandiondioxim, zur Bestimmung von Nickel neben großen Mengen anderer Kationen 256
Cyclohexane, IR-Spektren 149
Cyclopentane, IR-Spektren 149
Cyclopropane, IR-Spektren 149
d-Cycloserin, Bestimmung in Serum 454
Cystein, Nachweis auf photographischer Grundlage 348; colorimetrische Bestimmung 350
Cystin, polarographische Bestimmung in Weizen oder Mehl 171
Cytidin-2′-3′-cyclophosphat, R_f-Wert 455
Cytochromoxydaseverteilung, im Rattenthymus 459
Cytoplasmatische Partikelfraktionen, Isolierung aus tierischem Gewebe 459

Dead stop-Titrationen, Endpunktsbestimmung 157
6-Dehydro-methyltestosteron, Bestimmung von Methyltestosteron 20
Desoxycorticosteron, Abtrennung 450
Desoxyribonucleinsäure, Trennung von Ribonucleinsäure 455
Destillate, Bestimmung von Alkohol 169
Detektor, wünschenswerte Eigenschaften eines Detektors in der Gaschromatographie 422
Detergentien, Bestimmung in Fluß- und Abwässern 180
Diäthylperfluorglutarat, Bestimmung von Fluor 316
4,4′-Diamidinodiphenyläther, polarographische Eigenschaften 53
4,4′-Diamidinodiphenylamin, polarographische Eigenschaften 53
4,4′-Diamidinostilben, polarographische Eigenschaften 53
1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure, zur Bestimmung von Kupfer 230; von Eisen 254
Dibenzoylmethan, Bestimmung von Uran nach Ionenaustauschabtrennung aus Erzen 327
Dibenzylsulfoxyd, polarographische Bestimmung 37
1,3-Dibrom-5,5-Dimethylhydantoin, zur Bestimmung von Arginin 348
Di-tert.-butylperoxyd, R_f-Wert 268
Dibutylphthalat, Bestimmung in Nitroglycerin enthaltenden Treibstoffen 335
Dicarbonsäuren, Untersuchung von Dithio- und Diselendicarbonsäuren 112
2,2′-Dichinolin, zur Bestimmung von Fe, Co und Cu 424
1,2-Dichloräthan, zur Bestimmung von Sulfat mit dem Addukt aus Thiocyanat und Methylenblau 441; zur Trennung von Nickel von Eisen und Kobalt 258; Bestimmung 267
o-Dichlorbenzol-Acetophenon, zur Extraktion des Phosphat-Safraninkomplexes 437
Dichlorfluorescein, Verwendung als Indicator 426
1,2-Dichlor-hexafluor-cyclopenten-1,3,5-difluorbenzoesäure, Bestimmung von Fluor 316
2,4-Dichloro-phenoxyacetamidin, polarographische Eigenschaften 52
2,4-Dichloro-phenoxybutyramidin, polarographische Eigenschaften 52
β-(2,4-Dichlorophenyl)- propionamidin, polarographische Eigenschaften 52
Dichromat, zur Bestimmung von Alkohol in Wein und Destillaten 169; Bestimmung 162
Didym, Trennung untereinander und von Lanthan durch fraktionierte Kristallisation 238
Differentialthermoanalyse, Entwicklung einer Apparatur und von Differentialkurven 312
Differentialwanderung, in der Analyse 149
Di-n-heptylperoxyd, R_f-Wert 268
4,5-Dihydroxyfluorescein, zur Bestimmung von Blei 244
Diisobutylen-phenol-oxydkondensate, Analyse 335
N,N′-bis(3-Dimethylaminopropyl)-dithiooxamid, zur Bestimmung von Kobalt, Nickel und Kupfer nebeneinander 255
N,N′-Dimethyl-2,4-dichlorophenoxyacetamidin, polarographische Eigenschaften 52
Dimethylglyoxim, zum Nachweis von Technetium 254
Dimethylsulfat zur Bestimmung von Calcium und Strontium 236
Dioctylsulfosuccinat, Analyse 335
Dioxan, polarographische Bestimmung 39; Untersuchung binärer Systeme mit Isoamylalkohol 425

Dioxyacetonphosphat, Bestimmung 460
α,β-Dioxyiminoacetoacetanilid, zur Bestimmung von Palladium 261
Dipeptide, Chromatographie argininhaltiger synthetischer Dipeptide 351
Diphenylbenzidin, Indicator bei der Molybdänbestimmung 353
Diphenylborsäure, Titration 306
Diphenylthioharnstoff, polarographische Bestimmung 36
Diphosphat, Bestimmung neben Triphosphat 438; Bestimmung in Monophosphat 249
α,α′-Dipyridyl, zur Bestimmung von Fe, Co und Cu 424
Diselendicarbonsäuren, polarographische Untersuchung 112
Distickstoffoxyd, Bestimmung 422
2-(3,6-Disulfo-8-hydroxynaphthylazo)-1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, zur Bestimmung von Thorium 377
Dithiodicarbonsäuren, polarographische Untersuchung 112
Dithionit, Bestimmung 250
Dithizon, Beständigkeit der Lösung in Tetrachlorkohlenstoff 312
Doppelbasis-Treibmittel, Bestimmung von Nitrocellulose 192
Doppelschicht, Einfluß auf die Morphologie der polarographischen Kurven 93
DPN, Bestimmung in Ionenaustauscherfraktionen 111
Düngemittel, Bestimmung von Kalium 185
Dysprosium, Zersetzung des Kupferron- und Neokupferronkomplexes 434

Edelmetalle, Analyse 260; mikroskopischer Nachweis 234
Eierschalen, Bestimmung von Ooporphyrin 453
Einschlüsse, Isolierung und Analyse im Stahl 322
Eipulver, Bestimmung von Stickstoff 283
Eisen, Bildungskonstante des Acetylacetonates 427; Nachweis 230; Bestimmung 162; spektrophotometrische Bestimmung 442; Bestimmung auf Gelen 152; auf Agargel 152; an Ionenaustauschern 310; chelatometrische Bestimmung 443; Mikrobestimmung mit ÄGTA 254; Bestimmung mit 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure 254; mit o-Phenanthrolin 424; mit H_2O_2 und Variaminblau 442; Abtrennung von Cu und Co 232; von Thorium 132, 134, 435; von Uranspaltprodukten 181; Bestimmung neben Arsen, Antimon und Zinn 442; Bestimmung in Legierungen 181; Bestimmung in Ferriten 325; im Bodenextrakt 185; in Mutterlaugen der Seesalzgewinnung 122; in Brennstoffaschen 188; Identifizierung von Serumproteinen, die Eisen binden 457; Bestimmung in biologischem Material 343; in Pferdeserum 343; Einfluß auf die Ca-Bestimmung 365; auf die Aluminiumbestimmung 389; auf die Chrombestimmung 367; Bestimmung von Calcium 237; von Zinn 244; von Kobalt 324; von Nickel neben Eisen 257, 258
Eisen-59, Bestimmung in biologischem Material 343
Eisen(II), Verhalten an Dowex 50 131; Mikrobestimmung 255
Eisen(III), Rolle bei der Oscillopolarographie 311; Nachweis und Abtrennung 312; coulometrische Bestimmung 155; komplexometrische Bestimmung 275; Einfluß verschiedener Metallsalze auf die Bestimmung 277
Eisenhüttenlaboratorium, Erfahrungen mit direkt registrierenden Spektrographen 321
Eisenlegierungen, Bestimmung kleiner Mengen in Bor 322; Ursache der Minderbefunde an Schwefel bei der Verbrennungsmethode 323
Eisen(III)-lösung, zur Bestimmung von Al, Zr, Th mit Hydroxynaphtholsäure als Indicator 195
Eisennitrat, thermische Beständigkeit 164
Eisen(II)-sulfat, zur Bestimmung seiner Oestrogene 450
Eisen(II)-sulfatlösung, zur Bestimmung von Gold 233
Eiweißelektrophorese, auf Celluloseacetatfolie 456
Eiweißfraktionen, Bestimmung im Blut 456; Analyse immunoelektrophoretischer Eiweißfraktionen in Humanserum 457
Eiweißhydrolysate, Bestimmung von Arginin 348
Elektrochemische Methoden, Entwicklung der analytischen Verfahren 313
Elektrochromatographie, Analysenmethoden 149
Elektroden, Form zur spektralanalytischen Untersuchung von Lösungen

148; Verwendung von Kaskadenelektroden in der Elektrophorese bei Trennungen der Ionen der Pufferlösungen 153; Vor- und Nachteile der Verwendung von Quecksilberbodenelektroden in der Polarographie 156; Theorie und Anwendung der rotierenden Scheibenelektrode in der Polarographie 84; oscillographische Bestimmung der adsorbierten reduzierbaren und oxydierbaren Stoffe 87
Elektrodenmechanismen, Aufklärung der Reaktionen an Einzeltropfen 100
Elektrophorese, Analyse durch Zonenelektrophorese 149; Untersuchung von Eiweiß auf Celluloseacetat-Folie 456
Elementaranalyse, Mikrobestimmung von C, H, und N in Nitroverbindungen 313; Untersuchungen über die Bestimmung von Stickstoff nach KJELDAHL und DUMAS 278; Bestimmung von Stickstoff nach DUMAS 313, 314; von Phosphor als Chinolinphosphormolybdat 314; von Schwefel in organischen Verbindungen 314, 315; von Fluor in organischen Verbindungen 315; von Fluor in hochfluorierten Organoverbindungen 316
Elemente, Bestimmung der Hauptelemente in Konzentraten und Mutterlaugen der Seesalzgewinnung 121
Elutionslösungen, Herstellung von Lösungen mit variablem Gradienten 150
Enteramin, Bestimmung im Blut 349
Entwicklerlösungen, Bestimmung von Jod in photographischen Entwicklerlösungen 186
Enzyme, elektrophoretische zweidimensionale Trennung 344
Eosin, Verwendung als Indicator 426
Erbium, Zersetzung des Kupferron- und Neokupferronkomplexes 434
Erdalkalimetalle, Abtrennung von Mangan 328
Erdölindustrie, Bestimmung von F, S, Cl und Br in Katalysatoren 333
Erdölprodukte, automatische Titration von Peroxyden 332
Eriochromcyanin-R, zur Bestimmung von Aluminium 388
Erythrocyten, Bestimmung des Trokkengewichtes 336; Trennung durch Stärkeelektrophorese 459
Erythrose-4-phosphat, Bestimmung 460
Erythrosin, Verwendung als Indicator 426
Erythrosin B, Adsorptionsindicator bei der Quecksilber(I)-bestimmung mit Halogeniden 237
Erze, Bestimmung von Beryllium 235; von Thorium 325; von Uran durch Ionenaustausch 327; von Uran und Thorium 183; von Blei 311; von Kobalt 324
Essigsäure, chromatographische Bestimmung 423
Essigsäureanaloge von Thyroxin und Trijodthyronin, Bestimmung in Säugetiergewebe 448
Estersulfonate, Analyse in oberflächenaktiven Stoffen 335
Europium, Zersetzung des Kupferron- und Neokupferronkomplexes 434; Bestimmung 238
Extraktionsverfahren, Entwicklung 313

Faeces, siehe Kot
Farbstoffe, Störreaktionen bei der Serumproteinelektrophorese 458; coulometrische Bestimmung langsam reduzierbarer Farbstoffe 155; Bestimmung in Lebensmitteln 176; Bestimmung von Cu und Pb in Lebensmittelfarbstoffen 19
Fast-Arginin, Bestimmung 350
Fehler, durch den Rückdruck des Quecksilbertropfens in der Polarographie 90
Fergusonit, Bestimmung von Thorium 325
Fermente, Darstellung 459; Bestimmung von Zwischenprodukten des Pentosephosphatcyclus 459
Ferrite, Bestimmung von Nickel, Kobalt, Eisen und Zink 325
Ferrolegierungen, Bestimmung von Kobalt 324
Fette, Bestimmung des Oxydationsgrades von Nahrungsfetten 169; Bestimmung in Milch und Milchprodukten 172; Bestimmung von Zink 158; von Farbstoffen in Backfetten 176
Fettsäureester, Analyse von Fettsäureestern 334; gaschromatographische Trennung 271
Fettsäuren, Bestimmung 458; Abtrennung und Bestimmung 344; papierchromatographische Trennung 151; Bestimmung gesättigter Fettsäuren 269; Nachweis und Messung der cis-Doppelbindungen 270; Identifizierung von Fettsäuren in Gemischen 269; Trennung aus Tuberkelbacillen 344
Feuchtigkeit, Schnellbestimmung im Boden 184

Fibrinogene, Bestimmung im Blut 457; Bestimmung von Plasma-Fibrinogen 351
Filterpapier, Bestimmung von Beryllium 190, 235
Fischmehl, Bestimmung von Stickstoff 283
Flammenphotometrie, erweiterte Möglichkeiten 358; gegenseitige Beeinflussung verschiedener Elemente 365
Flavonol, Reaktion mit Germanium 242
Fluor, Nachweis 252; schnelle Mikrobestimmung in organischen Verbindungen 315; Mikrobestimmung in hochfluorierten Verbindungen 316; Bestimmung in Katalysatoren der Erdölindustrie 333
Fluorescein, Verwendung als Indicator 426
Fluorescenz-Adsorptionsindicatoren 426
Fluorescenzindicatoren, Reaktion mit Metallen 162
Fluorid, Bestimmung 158
o-Fluortoluol, Bestimmung von Fluor 316
Fluorwasserstoff, Bestimmung des Wasserstoffs in Hf, der in UF_4 oder MgF_2 gebunden ist 228
Flußwasser, Bestimmung kleiner Sulfitablaugegehalte 317; anionischer Detergentien 180
Folsäure, Ultramikrobestimmung 174
Fremdionen, Bestimmung von Titan(IV) neben Fremdionen 244
Fructose, Nachweis neben anderen Zuckern 445
Fructose-1,6-diphosphat, Bestimmung 460
Fructose-6-phosphat, Bestimmung 460
Funkenstativ, für die Spektralanalyse nach der porous cup-Methode 148
Furfurol, zur Fällung von Palladium 260
Futtermischung, Bestimmung von Stickstoff 280

Galaktose, Nachweis neben Glucose im Harn 446
Galakturonsäurebestimmung, zur Untersuchung von Kakaoprodukten auf Schalen 175
Gallein, zur Bestimmung von Blei 244; von Wismut 319
Gallium, Bildungskonstante des Acetylacetonates 427; Nachweis und Abtrennung 312; Bestimmung mit Malachitgrün 436; Abtrennung 241; Bestimmung in biologischem Material 445
Gaschromatographie, Entwicklung 313; Analysenmethoden 149; Grundlagen und Arbeitsprinzip 150; Überblick über die Leistungsfähigkeit 421; Selektivitätskoeffizient 150; Verwendung zur Prüfung von Adsorbentien und Katalysatoren 423; Nylon-Capillaren als Trennsäulen in der Gaschromatographie 421; Probeneinlaß-System 150; wünschenswerte Eigenschaften eines Detektors 422; Einfluß der Probengröße auf die Bodenzahl, HETP und die Retentionszeit 422; Trennung von Proben, die reiner sind als das benutzte Trägergas 422; Identifizierung von Fraktionen durch Infrarotspektroskopie 422; Retentionszeiten von 45 Naturstoffen 423
Gase, Bestimmung in Stählen durch Vakuumheißextraktion im Kohletiegel 321; Bestimmung von Spuren Sauerstoff 178
Gelatine, Einfluß bei der Verwendung als Maximumunterdrücker in der Polarographie 156
Gelatineplatten, zu Diffusionsanalysen von Ionen 152
Gele, Diffusionsanalyse von Ionen 152
Germanium, Reaktion mit Flavonol und seinen Derivaten 242; Nachweis und Abtrennung 312; Bestimmung mit Phenylfluoron 242; Bestimmung in hochprozentigen Materialien 273; in Kohlenasche 188; Einfluß auf die Tantalbestimmung mit Phenylfluoron 439
Gerste, Bestimmung von Stickstoff 280
Gewebe, Identifizierung der Essigsäureanalogen von Thyroxin und Trijodthyronin in Säugetiergeweben 448; Bestimmung von Porphobilinogen, Kopro- und Uroporphyrin 452; Isolierung cytoplasmatischer Partikelfraktionen aus tierischem Gewebe 459; Bestimmung von Penicillamin 351
Gewebeteile, Bestimmung von Kalium und Natrium 337
Gläser, gravimetrische Bestimmung von Kalium 329; Bestimmung von Bor 432; von Zirkonium 186; papierchromatographische Untersuchung von Phosphatgläsern 247
Gleichstrombogen, Untersuchung der Raumverteilung von Elementen mit radioaktiven Isotopen 159
Globuline, Identifizierung 457; Trennung durch Stärkeelektrophorese 459; Bestimmung in Blut 457

α-Globuline, Zusammenhang des Glykoproteinindex mit der polarographischen Aktivität 105
γ-Globuline, Identifizierung in Humanserum 457
Glucose, Nachweis neben anderen Zuckern 445; Nachweis von Galaktose neben Glucose im Harn 446
Glucose-6-phosphat, Bestimmung 460
Glucose-6-phosphat-Dehydrogenase, Bestimmung 460
Glutaminsäure, Bestimmung 347; papierchromatographische Abtrennung 151; papierchromatographische Verfolgung der Veresterung 151; Bestimmung in der Rattenleber 455
L-Glutaminsäure, Bestimmung 347
Glutaminsäure-Oxalessigsäuretransaminase, Bestimmung der Aktivität im Serum 461
Glyceride, Abtrennung und Bestimmung 344
Glycerin, maßanalytische Bestimmung in wäßriger Lösung 272
Glycerinaldehyd-3-phosphat-Dehydrogenase, Bestimmung 460
α-Glycerophosphat-Dehydrogenase, Bestimmung 460
Glycin, Bestimmung 347, 350
Glykokoll, Bestimmung 347, 350
Glykoproteinindex, Zusammenhang mit der polarographischen Aktivität der Serummucoide und der Alphaglobuline 105
Glyoxal-bis-(2-hydroxyanil), zur Bestimmung von Uran 240
Glyoxylsäure, photometrische Bestimmung 271
Gneis, Bestimmung von Thorium 136
Gold, mikroskopischer Nachweis 234; Tüpfelnachweis mit Phenyl-α-pyridylketoxim 430; Nachweis und Abtrennung 312; Bestimmung auf Gelen 152; Bestimmung mit Mohrscher Salzlösung 233; Abtrennung 231; Bestimmung neben Platin 430
Grasfrösche, Bestimmung des Trockengewichtes der Erythrocyten 336
Grünfutter, Bestimmung leichthydrolysierbarer Kohlenhydrate 336

Hämatoxylin, Zinn(IV)-komplexe zur Zinnbestimmung 243; Reagens zur Bestimmung von Wismut 319
Hämoglobine, Trennung der Humanhämoglobine durch Elektrophorese auf Stärkegel 451
Haferschrot, Bestimmung von Stickstoff 283
Hafnium, Bildungskonstante des Acetylacetonates 427; Einfluß auf die Zirkoniumbestimmung 245
Hafniumdioxyd, Bestimmung in Zirkoniumdioxyd 185
Halogenide, zur Bestimmung von Quecksilber(I) 237
Halogenthiophene, polarographische Untersuchung 47
Hanford-Abfallösungen, Bestimmung von Kobalt-60-Spurenaktivitäten 330
Harn, Bestimmung von Stickstoff 283; in Rattenharn 280; Nachweis von Galaktose neben Glucose 446; Bestimmung von Uropepsin 447; von Arylsulfatase A und B im Menschenharn 460; siehe auch Urin
Harnpepsinogen, Bestimmung 447
Hefe, Bestimmung von Stickstoff 283
Heparin, Bestimmung 448
4-Heptanon, zur Extraktion des Zinkkristallviolettkomplexes 437
n-Heptylhydroperoxyd, R_f-Wert 268
Heterocyclen, polarographische Untersuchung 46
Heteropolysäuren des Molybdäns, polarographisches Verhalten 198
HETP, Einfluß der Probengröße auf die HETP in der Gaschromatographie 422
Hexacyanoferrat(II), elektrophoretische Beweglichkeit 153
Hexacyanoferrat(III), Bestimmung 162
Hexacyanoferrate, Bestimmung auf Agargel 151
Hexacyanoferrat(II)-maßlösung, markierte Lösung für radiometrische Titrationen 158
Hexokinase, Bestimmung 460
Histidin, Bestimmung 348, 350
Histochemie, Überblick über die Mikroanalyse 424
Holmium, Zersetzung des Kupferron- und Neokupferronkomplexes 434
Humanhämoglobine, Trennung auf Stärkegel 451
Humanserum, Analyse immunoelektrophoretischer Eiweißfraktionen 457
Hydrazin, Bestimmung mit Kaliumbromat 246
Hydrazindithiocarbaminsäure, Verwendung des Hydrazoniumsalzes zur Bestimmung von Eisen(II) 255
Hydrierungsapparatur nach Clauson-Kaas 268
Hydrochinon, polarographische Eigenschaften 53
Hydrogensulfit, Bestimmung von Thiosulfat 251

Hydroxyacyltetralinoxime, analytische Anwendung 165
8-Hydroxychinolin, Verteilung der Metallchelate von 7-substituiertem 8-Hydrochinolin zwischen Wasser und Chloroform 167
17-Hydroxycorticosteroide, Bestimmung im menschlichen periphären Blut 451
5-Hydroxyindolessigsäure, Bestimmung 349; im Urin 453
Hydroxylamin, zur Fällung von Palladium 260; direkte jodometrische Bestimmung 193
2-Hydroxy-3-naphthoesäure, als Indicator bei Metallbestimmungen 195
trans-12-Hydroxy-9-octadecensäure, Bestimmung 271
5-Hydroxytryptamin, Bestimmung 349; im Blut 349
5-Hydroxytryptophan, Bestimmung 349
Hypertensin, Bestimmung im Blut 456

Iminodiessigsäure, Nachweis von Fluor neben Iminodiessigsäure 252
5-Iminothiazolin-2-thioamid zur Titration von Palladium(II) 260
Impulsbogen, Untersuchung der Raumverteilung von Elementen mit radioaktiven Isotopen 159
Indicatoren, Auftreten und Erlöschen der Fluorescenz 426; Reaktion von Metallfluorescenzindicatoren mit Metallen 162; neue Fluorescenzabsorptionsindicatoren 426; Theorie der komplexometrischen Titrationen mit Metallindicatoren 311; Verwendung von Metallindicatoren zu chelatometrischen Titrationen 162; Diphenylbenzidin und N-Phenylanthranilsäure bei der Molybdänbestimmung 353; Verwendung von Erythrosin B als Adsorptionsindicator 237; von Kakothelin in der Stannometrie 162; von Variaminblau zu Redoxtitrationen mit Quecksilber(I) 383; mit und von Quecksilber(II) 115
Indigosolblau, Verwendung als Indicator 426
Indium, Nachweis und Abtrennung 312; Abtrennung 241; Bestimmung neben Cadmium 23
Indol, Farbreaktion 454
Industrie, Anwendung der Polarographie in der industriellen Praxis 17
Infrarotanalyse, quantitatives Verfahren 149; Anwendung im Cäsiumbromid-Gebiet 149; Anwendung bei der Gaschromatographie 150; zur Identifizierung gaschromatographischer Fraktionen 422
Insulin, gravimetrische Bestimmung 352; Abtrennung der Rinderpankreas-Ribonuclease 463
Ionen, Überblick über die Mikroanalyse und chemische Mikroskopie anorganischer Ionen 424; papierelektrophoretische Beweglichkeit anorganischer Ionen 153; Extraktion mit leichtschmelzenden Stoffgemischen 165; Diffusionsanalysen in Gelen 152
Ionenaustauschverfahren, Überblick über die Entwicklung 313; Verwendung zur Trennung mehrwertiger Kationen 310; zur Anreicherung von Thorium in Gesteinen und technischen Produkten 126; zur Trennung von Rhodium und Platin 113; zur Vorbehandlung von Serum für die Aluminiumbestimmung 388
Iridium, mikroskopischer Nachweis 234; Trennung von Platin 262; Einfluß auf die Tellurbestimmung 296
Isoamylalkohol, Untersuchung der binären Systeme mit Dioxan und Äthylalkohol 425
Isobutan, IR-Spektrum 149
Isobuten, IR-Spektrum 149
Isobutylvinyläther, Bestimmung in Mischungen 334
Isobutyraldehyd, Bestimmung des Kondensationsproduktes mit Butyraldehyd und Propionaldehyd 268
Isoleucin, Bestimmung 347
Isomere, polarographische Trennung 43
Isoniazid, Bestimmung im Serum 454
4-Isopropyl-1,2-cyclohexandiondioxim, zur Bestimmung von Nickelspuren 444
Isotope, Bestimmung der γ-strahlenden Isotope in Gemischen mit anderen γ-Strahlern 159; Untersuchung der Raumverteilung von Elementen im Gleichstrom- und Impulsbogen mit Hilfe von radioaktiven Isotopen 159
Isotopenanalyse von Wasser 178

Jod, Bestimmung in Wasser 180; in photographischen Entwicklerlösungen 186
Jodat, zur Bestimmung von Jodiden 253; Bestimmung 158, 162; coulometrische Bestimmung 155; Abtrennung 209
Jodid, Bestimmung 162; auf Agargel 151; mit Jodat 253; Abtrennung 209
Jodidkomplex, zur Bestimmung von Antimon 318

Jodometrie, auf coulometrischem Wege 155
Jodzahl, Bestimmung 263

Kälber, Bestimmung von DPN in der Augenlinse 111
Käse, Bestimmung der Trockenmasse 173
Kaffee, Analyse von Mischungen 175
Kakaoprodukte, Untersuchung auf Schalen 175
Kakothelin, als Indicator in der Stannometrie 162
Kalignost, Verwendung in der Analyse 428
Kalium, Bestimmung an Ionenaustauschern 228; Bestimmung neben Alkalimetallen 229; Bestimmung in Gläsern und Silicaten 329; in Düngemitteln 185; in Mutterlaugen der Seesalzgewinnung 123; in Gewebeteilen 336; Einfluß auf die Ca-Bestimmung 365; auf die Aluminiumbestimmung 389; auf die Chrombestimmung 367
Kaliumacetat, Titration in Eisessig 154
Kaliumbromat, zur Hydrazinbestimmung 246
Kaliumcarbonathydrat, thermische Beständigkeit und IR-Spektrum 164
Kaliumchlorid, Bestimmung von Nickel 444
Kaliumdichromat zur Titration von Molybdän(V) 353
Kaliummetall, Bestimmung von Nickel 444
Kaliumoxalat, thermische Beständigkeit und IR-Spektrum 164
Kaliumrhodanid, zum Nachweis von Technetium 254
Kaliumxanthogenat, zum Nachweis von Technetium 253
Kalkstein, Untersuchung auf Calcium 237
Kammerwasser des Auges, Bestimmung von Sauerstoff 109
Kaninchenantiserum, Trennung durch Elektrophorese 459
Kaninchenkot, Bestimmung von Stickstoff 283
Kartoffeln, Bestimmung von Stickstoff in gedämpften Kartoffeln 283
Katalase, Bestimmung 462
Katalysatoren, Prüfung durch Gaschromatographie 423; Bestimmung von F, S, Cl und Br in Katalysatoren der Erdölindustrie, 333
Kathodenstrahlpolarograph, Erfahrungen 21
Kationen, Nachweis auf Agargel 151; Bestimmung durch Diffusionsanalyse an Gelen 152; qualitative und halbqualitative Bestimmung 312; chromatographische Trennung an Ionenaustauschern 310
Kernbrennstofflösungen, Bestimmung von Uran-237 180
Kernspinresonanz, Entwicklung der analytischen Methoden 313
Ketosäuren, Trennung 272
Klee, Isolierung der Oestrogene 173; Isolierung des Cumestrols 173
Knochen, Bestimmung von Strontium in Tierknochen 339
Knochenasche, Bestimmung von Beryllium 235
Kobalt, Nachweis und Abtrennung 312; Bestimmung 156, 255; von Spuren 232; Bestimmung auf Gelen 152; auf Agargel 151; Bestimmung als Antimonat 160; als Wolframat 160; chelatometrische Bestimmung 443; jodometrische Bestimmung 443; Bestimmung mit o-Phenanthrolin 424; mit Tributylphosphat 258; Abtrennung von Thorium 134, 435; von Uranspaltprodukten 181; Bestimmung in Legierungen 181; in Eisen, Stahl, Erzen und Ferrolegierungen 324; in Ferriten 325; Einfluß auf den Goldnachweis 430; Bestimmung von Nickel neben Kobalt 258
Kobalt-60, Analyse in Gemischen 159; Bestimmung von Spurenaktivitäten in Hanford-Abfallösungen 330
Kobalt(III), Bestimmung 251
Kobaltacetat, Titration in Eisessig 154
Kobaltnaphthenat, Bestimmung von Zinkspuren 22
Kobaltsalze, Bestimmung von Nickel 257
Kobaltsalzlösungen, Bestimmung der freien Säure 163
Körperflüssigkeiten, Bestimmung von Pyrazinamid, 1-Pyrazolyl-2-isonicotinylhydrazin und p-Pyrazinamidosalicylsäure 454
Kohle, Bestimmung von Phosphor 188
Kohlenasche, Bestimmung von Thorium 136; von Germanium 188
Kohlendioxyd, Bestimmung 422
Kohlenhydrate, Bestimmung in Grün- und Raufuttermitteln 336
Kohlenmonoxyd, Bestimmung des Isotopenverhältnisses von Sauerstoff 242; Bestimmung 422; im Blut 341
Kohlenoxydhämoglobin, Bestimmung im Blut 452

Kohlenstoff, spektrographische Bestimmung im Stahl 322; Mikrobestimmung in Nitroberbindungen 313
Kohlenstoff-14-Präparate, Aktivitätsbestimmung 160
Kohlenwasserstoffe, zur Gewinnung von Schwefelwasserstoff 428; IR-Spektren aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe 149; Bestimmung in der Gaschromatographie 150; gaschromatographische Trennung und infrarotspektrometrische Untersuchung 150; Bestimmung in Luft 177; in polnischen Braunkohlenurteeren 331; Analyse bei der Butandehydrierung 189; Bestimmung cancerogener Kohlenwasserstoffe im Blut Krebskranker 448
Kokereilaboratorium, Anwendung von Gaschromatographie und Infrarotspektrometrie 150
Koks, Bestimmung von Phosphor 188
Komplexbildner, Nachweis von Fluor neben Komplexbildnern 252
Komplexometrie, Theorie der Titrationen mit Metallindicatoren 311; Endpunktsbestimmung mit Metallindicatoren 162
Komplexon IV, zur Kupferbestimmung 230
Konservierungsmittel, Nachweis in Margarine 170
Konzentrate, Bestimmung von Germanium 273; von Zirkonium 186; Bestimmung der Hauptelemente in Konzentraten der Seesalzgewinnung 121
Koproporphyrin, Bestimmung in Urin und Gewebe 452
Kot, Bestimmung von Stickstoff in Ratten- und Kaninchenkot 280, 283
Kraftstoffe, Bestimmung der Anteile in gebrauchten Motorölen 331
Krebskranke, Bestimmung von cancerogenen Kohlenwasserstoffen 448
Kristallviolett, zur Bestimmung von Zinn 437
Küken, Bestimmung von Stickstoff 283
Kugel-Treibladungen, Bestimmung von Natrium 191
Kupfer, Bildungskonstante des Acetylacetonates 427; Verteilung von Chelaten zwischen Wasser und Chloroform 167; Nachweis 230; Nachweis und Abtrennung 312; Analyse in Gemischen 166; Bestimmung 156, 158, 228, 251, 255, 430; von Spuren 232; photometrische Bestimmung 165, 230; spektralphotometrische Bestimmung 230; Bestimmung auf Gelen 152; auf Agargel 152; an Ionenaustauschern 310; coulometrische Bestimmung 155; Bestimmung als Antimonat 160; als Wolframat 160; Bestimmung mit Tiron 231; mit o-Phenanthrolin 424; Titration mit ÄDTA 235; Abtrennung 231; von Thorium 134, 435; Bestimmung neben Nickel 430; Bestimmung in Lebensmittelfarbstoffen 19; in Chalkopyritkonzentraten 182; in Pflanzenasche 187; in biologischem Material 57; Identifizierung von Serumproteinen, die Kupfer binden 457; Einfluß auf den Goldnachweis 430; auf die Aluminiumbestimmung 389; auf die Tellurfällung 287; Bestimmung von Nickel neben Kupfer 257
Kupferacetatmonohydrat, thermische Beständigkeit und IR-Spektrum 164
Kupferchelat des 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthols, spektrophotometrische Untersuchung 428
Kupferchelate, polarographische Untersuchung 231
Kupferoxydaseaktivität, Bestimmung in Plasma oder Serum 462
Kupferoxyde, Analyse in Gemischen 166
Kupferronkomplexe, Zersetzung der Komplexe Seltener Erden 434
Kupfersalze, Analyse von wasserlöslichen Kupfersalzen in Gemischen 166
Kupfersulfatmethode zur Serumproteinbestimmung 457

Lactoflavin, Verwendung als Indicator 426
Lanthan, Bestimmung mit Neothoron 434; Abtrennung durch Kristallisation 238; Trennung von Zink 310
Lebensmittel, Mikrobestimmung von Ameisensäure in Lebensmitteln 270; Bestimmung von Farbstoffen 176
Lebensmittelfarbstoffe, Bestimmung von Kupfer und Blei 19
Lecithin, Bestimmung 458
Leder, Bestimmung der Acidität von Chromleder 191
Legierungen, potentiometrische Titration 153; Analyse von schwach magnetischen Legierungen 181; Bestimmung von Zink 158; von Zirkonium in temperaturbeständigen Legierungen 320; von Wismut in Mehrstofflegierungen 319
Legierungsbestandteile, spektrographische Bestimmung im Stahl 322

Lehm, Bestimmung der Feuchtigkeit 184
Leitungswasser, Bestimmung von Nickel 444
Leucin, Bestimmung 347
Leukophenosafranin, Oxydationsstufe 96
Lipase, Bestimmung der Serumlipase 464
Lipoide, Bestimmung im Serum auf Kieselgelplatten 458; Bestimmung von Phosphor in Milchlipoiden 173; Auswertung der Cholesterinbestimmung zur Bestimmung der Lipoide im Serum 345
Lipoidphosphor, Abtrennung und Bestimmung 344
β-Lipoproteine, Bestimmung im Serum 446; Identifizierung im Humanserum 457
Litihumacetat, Titration in Eisessig 154
Lithiumchlorid, Bestimmung von Nickel 444
Lithiummetall, Bestimmung von Nickel 444
Löslichkeit von schwer löslichen Verbindungen 426;
Lösungen, Eindampfen und Kristallisieren kleiner Lösungsmengen 168; spektralanalytische Untersuchung 148
Lösungsmittel, Einfluß auf die Wechselstrompolarographie organischer Verbindungen 36
Luft, Bestimmung von Schwefel 176; von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff 176; von Kohlenwasserstoffen 177; von Aceton in der Atemluft 177
Lupinenschrot, Bestimmung von Stickstoff 283
Lysin, Bestimmung 348, 350; in der Rattenleber 455

Magdalarot, Verwendung als Indicator 426
Magermilchpulver, Bestimmung von Stickstoff 283
Magnesium, Verteilung der Chelate zwischen Wasser und Chloroform 168; Nachweis und Abtrennung 312; Bestimmung 218, 235; an Ionenaustauschern 310; Bestimmung als Antimonat 160; Abtrennung von Thorium 134, 435; von Mangan 328; Bestimmung in Uran 319; in reiner Titanschlacke 329; in Mutterlaugen der Seesalzgewinnung 122; im Blutserum 338; im Urin 339; Einfluß auf die Ca-Bestimmung 365; auf die Aluminiumbestimmung 389; auf die Chrombestimmung 367; auf die Eisenbestimmung 277; Bestimmung von Calcium neben Magnesium 236
Magnesiumacetat, Titration in Eisessig 154
Magnesiumfluorid, Bestimmung von Wasserstoff, der als HF oder H_2O gebunden ist 228
Magon zur Bestimmung von Magnesium 235
Maismehl, Bestimmung von Stickstoff 283
Malachitgrün, Vergleichsmessungen von Absorptionsspektren von papierchromatographisch abgetrenntem Malachitgrün 310; Verwendung zur Bestimmung von Gallium 436
Mangan, Nachweis und Abtrennung 312; Bestimmung 12; Bestimmung auf Gelen 152; auf Agargel 152; an Ionenaustauschern 310; Bestimmung als Antimonat 160; Abtrennung von Cu und Co 232; von Erdalkalimetallen und Magnesium 328; von Thorium 134; Bestimmung in Legierungen 181; Einfluß auf die Aluminiumbestimmung 389; auf die Eisenbestimmung 277
Mangan-54, Analyse in Gemischen 159
Manganacetat, Titration in Eisessig 154
Mannose, Nachweis neben anderen Zuckern 445
Margarine, Bestimmung von Farbstoffen 176; Nachweis von Konservierungsmitteln 170
Massenspektrometrie, Analysenmethoden 149; Anwendung zur Untersuchung komplizierter Mischungen organischer Substanzen 263; Identifikation unbekannter Substanzen in Mischungen 311
Materialien, Bestimmung von Thorium nach Anreicherung durch Ionenaustausch 126; von Germanium in hochprozentigen Materialien 273
Mehl, Bestimmung von Cystin 171
Mehrstofflegierungen, Bestimmung von Wismut 319
Menschen, Bestimmung des Trockengewichtes von Plattenepithelien der Mundschleimhaut 336; von 5-Hydroxytryptamin im Blut 349; von 15-Hydroxycorticosteroiden im periphären Blut 451; Trennung von Anti-A-Erythrocyten durch Stärkeelektrophorese 459; Bestimmung von Arylsulfatase A und B im Harn 460

2-Mercaptobenzimidazol, zur Titration von Palladium 260
2-Mercaptobenzthiazol, zur Titration von Palladium 260
Messing, Bestimmung von Silicium 317
Metallacetate, Titration mit Perchlorsäure in Eisessig 154
Metall(II)-chelate von 7-substituiertem 8-Hydroxychinolin, Verteilung zwischen Wasser und Chloroform 167
Metalle, Reaktion mit Metallfluorescenzindicatoren 162; Trennung als Sulfide 161
Metall-8-hydroxychinolate, Verteilung zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln 211
Metallindicatoren, zur Endpunktsbestimmung von chelatometrischen Titrationen 162; Theorie der komplexometrischen Titrationen 311
Metallionen, mikroanalytische Trennung und Nachweis 312
Metallkomplexe, Extraktion anionischer Metallkomplexe 430
Metallsalze als stationäre Phase in der Gaschromatographie 150
Methan, Bestimmung in Luft 177
Methanol, polarographische Bestimmung 38
2-Methoxyäthylvinyläther, Bestimmung in Mischungen 334
α-Methoxyphenylessigsäure zur Bestimmung von Natrium 429
Methylcarbonyl-1-methyl-vinyldimethylphosphat, Bestimmung 336
N-Methyl-2,4-dichlorophenoxyacetamidin, polarographische Eigenschaften 52
Methylenblau, zur Bestimmung von Ionen 425
Methylenblaulösung, Bestimmung der freien Säure 163
Methylradikale, Nachweis freier Methylradikale 265
Methyltestosteron, Bestimmung neben 6-Oxy-methyltestosteron und 6-Dehydromethyl-testosteron 20
Methylviolett, zur Bestimmung von Ionen 425
Mikroanalyse, Überblick 424
Mikrochemische Methoden, einheitliche Gestaltung 424
Mikrohydrierungsapparatur nach Clauson-Kaas 168
Mikroskopie, Überblick 424
Milch, Bestimmung von Uranspaltprodukten 187; von Fett 172; von Phosphor in Lipoiden 173; Bestimmung nicht denaturierter Proteine 172
Milchprodukte, Bestimmung von Fett 172
Mineralien, Bestimmung von Wasser 182; von Thorium 135; von Uran 326; Abtrennung von Mangan von den Erdalkalimetallen und Magnesium 328
Mohrsche Salzlösung zur Bestimmung von Gold 233
Molybdän, Nachweis und Abtrennung 312; maßanalytische Bestimmung 353, 414; Abtrennung 161; von Thorium 134; von Uranspaltprodukten 181; Bestimmung in Wasser 179; im Stahl 19; im Boden 184; in biologischem Material 445; Einfluß auf die Tellurbestimmung 293; Bestimmung von Uran neben Molybdän 240
Molybdän-heteropolysäuren, polarographisches Verhalten 198
Molybdation, Reduktion im Silberreduktor 414
Molybdatokieselsäure, polarographische Untersuchung 29; Bildung bei Anwesenheit von Aluminium 201
Monazit, Bestimmung von Thorium 325; von Uran 239
Monophosphat, Bestimmung von Diphosphat 249
Morin, zur Bestimmung von Beryllium 234
Motoröle, Bestimmung der Kraftstoffanteile in gebrauchten Motorölen 331
Mundschleimhaut, Bestimmung des Trockengewichtes von Plattenepithelien 336
Mutterlaugen, Bestimmung der Hauptelemente in Mutterlaugen der Seesalzgewinnung 121

Nachweisempfindlichkeit bei Neutronenaktivierungsanalysen 157
Nahrungsfette, Bestimmung des Oxydationsgrades 169
Naphthaline, IR-Spektren 149
Natrium, Bestimmung 429; Bestimmung an Ionenaustauschern 228; Abtrennung von Thorium 135; Bestimmung in Mutterlaugen der Seesalzgewinnung 123; in Kugel-Treibladungen 191; in Gewebeteilen 337; Einfluß auf die Ca-Bestimmung 365; auf die Aluminiumbestimmung 389; auf die Chrombestimmung 367; Bestimmung von Nickel in Natriummetall 444

Natriumacetat, Titration in Eisessig 154
Natrium-Beryllium-Uranfluoride, Bestimmung von Uran- und Beryllium 241
Natriumchlorid, Bestimmung von Nickel 444
Natriumjodidkristalle, Eichung für die γ-Strahlenmessung 159
Natriummetall, Bestimmung von Nickel 444
Natriumsalicylat, Abtrennung 450
Natriumtartratdihydrat, Infrarotspektrum und thermische Beständigkeit 164
Natriumtetraphenyloborat, Verwendung in der Analyse 428
Natriumtetraphenyloboratlösung, Gehaltsermittlung 166
Naturstoffe, Retentionszeiten in der Gaschromatographie 423
Nebennieren, Bestimmung des Corticosterongehaltes 450
Neocuproin zur Bestimmung von Fe, Co und Cu 424
Neokupferronkomplexe, Zersetzung der Neokupferronkomplexe Seltener Erden 434
Neothoron, zur Bestimmung von Lanthan 434; von Uran 240
Neutronen, Bestimmung des Einfangquerschnittes thermischer Neutronen 157
Neutronenaktivierungsanalysen, radiochemische Nachweisempfindlichkeit 157
Nichtfett, Bestimmung in Butter 169
Nickel, Nachweis und Abtrennung 312; Bestimmung 156, 255; photometrische Bestimmung 256; Bestimmung an Gelen 152; auf Agargel 151; an Ionenaustauschern 310; Bestimmung als Antimonat 160; als Wolframat 160; Bestimmung mit Tributylphosphat 258; Bestimmung von Spuren mit 4-Isopropyl-1,2-cyclohexandiondioxim 444; Abtrennung von Cu und Co 232; Bestimmung neben Kupfer 430; Abtrennung von Thorium 134, 435; von Uranspaltprodukten 181; Bestimmung neben großen Mengen anderer Kationen 256; neben anderen Salzen 257; neben Eisen und Kobalt 258; Bestimmung in Wasser, Salzsäure und anderen technischen Materialien 444; in Ferriten 325; Einfluß auf den Goldnachweis 430
Nickelacetat, Titration in Eisessig 154
Nickelsalzlösungen, Bestimmung der freien Säure 163
Nickel(II)-sulfid, Fällung aus sauren Lösungen mit Thioacetamid 444
Niob, Abtrennung durch Ionenaustausch 238; Einfluß auf die Bestimmung von Tantal mit Phenylfluoron 439
Nioxim zur Bestimmung von Nickel neben anderen Kationen 256
Nitraniline, polarographische Untersuchung 45
Nitrat, Abtrennung 209; Abtrennung von Thorium 135
Nitrierung, Analyse der Reaktionsprodukte bei der Nitrierung von Alkanen mit Stickstoffdioxyd 265
Nitrit, Nachweis mit Physostigmin 246; Bestimmung in quaternären Ammoniumnitriten 266; Abtrennung 209
Nitrobenzol, Bestimmung 12
Nitrocellulose, Bestimmung in Doppelbasis-Treibmitteln 192; Bestimmung von Stickstoff 192
Nitroglycerin, Bestimmung von Dibutylphthalat in Nitroglycerin enthaltenden Treibstoffen 335
Nitronaphthole, Bestimmung von Zinn (II) 243
Nitronchlorid, Extraktionsindicator bei der Titration von Säuren 163
m-Nitrophenylfluoron zur Bestimmung von Zirkonium 244, 245
p-Nitrosodimethylanilin, zur Bestimmung von Ionen 425
Nitrosoligninmethode, zur Bestimmung von Sulfitablauge in Wasser 317
2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfonsäure zur Bestimmung von Kupfer 430
S-Nitrosothiole, bei der Bestimmung von Cystein 350
Nitrothiophene, polarographische Untersuchung 47
Nitroverbindungen, Mikrobestimmung von C, H und N 313
Nucleotide, Störung der fluorimetrischen Bestimmung durch Phenole 455; papierchromatographische Trennung cyclischer Nucleotide 455
Nylon-Capillaren als Trennsäulen in der Gaschromatographie 421

Oberflächenaktive Substanzen, Analyse 334; Analysengang anionischer oberflächenaktiver Substanzen 335; Analyse der Bariumsalze anionischer oberflächenaktiver Stoffe 335
Ochromonas malhamensis zur Bestimmung von Vitamin B_{12} 174
Öle, Bestimmung der Kraftstoffanteile in gebrauchten Motorölen 331; automatische Titration von Peroxyden in Erd-

ölprodukten 332; Bestimmung von Farbstoffen in Lebensmittelölen 176
Ölsäure, Bestimmung in Tuberkelbakterien 344
Oestradiol, Bestimmung 449, 450
Oestriol, Bestimmung 450
Oestrogene, Isolierung 173; Bestimmung mit Eisensulfatreagens 450
Oestrogene Stilbenderivate, Bestimmung 450
Oestron, Bestimmung 449, 450
Olefine, Bestimmung in Automobilabgasen 178
Ooporphyrin, Bestimmung in Eierschalen 453
Orangensaft, Isolierung der Carotinoide 173
Organische Analyse, Entwicklung 313
Organische Lösungsmittel, Untersuchung der Zusammensetzung binärer Systeme 425
Organische Säuren, analytische Anwendung 195
Organische Substanzen, massenspektrometrische Analyse komplizierter Mischungen 263; Bestimmung der katalytischen Reduktion mittels Palladiumsol-Wasserstoff 95; der Jodzahl und der Substitutionen 263; von Bor 433; Untersuchung über die Bestimmung von Stickstoff nach Kjeldahl und Dumas 278; Bestimmung von Stickstoff nach Dumas 314; von Phosphor als Chinolinphosphormolybdat 314; von Schwefel 314, 315; schnelle Mikrobestimmung von Fluor 315; Bestimmung von Fluor in hochfluorierten Verbindungen 316
Ornithin, Bestimmung 350
Orthophosphat, Bestimmung von Diphosphat 249
Oscillographische Polarographie, Verfahren und Anwendung 65; Einfluß der Geschwindigkeit der Spannungsänderung 88; Rolle des dreiwertigen Eisens 311; Anwendung zur Trennung analoger und isomerer Verbindungen 43; siehe auch Polarographie
Osmium, Bestimmung mit Anthranilsäure 262; mit 1,2,3,4-Tetrahydro-6-methoxychinolin 262; Einfluß auf die Tellurbestimmung 295
Oxalat, Bestimmung 158; Einfluß auf die Fluoridbestimmung 252
Oxinatokomplexe verschiedener Metalle, Verteilung zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln 211
sek. β-Oxyäthylamine, Bestimmung in Amingemischen 58
Oxydationsgrad, Bestimmung in Nahrungsfetten 169
Oxydationsmittel, Wirkung auf ÄDTA 167
Oxydations-Reduktionsreaktionen, Erklärung 161
Oxydierbare Stoffe, Bestimmung an Elektrodenoberflächen 87
6-Oxy-methyltestosteron, Bestimmung von Methyltestosteron 20
Oxytocin, Abtrennung 352

Palladium, funktional-analytische Gruppen 259; Analyse 260; Fällung mit Furfurol und Hydroxylamin 260; mikroskopischer Nachweis 234; spektralphotometrische Bestimmung 261; amperometrische Bestimmung 260; Bestimmung mit α, β-Dioxyiminoacetoacetanilid 261; mit Phenyl-α-pyridylketoxim 261; Einfluß auf die Tellurbestimmung 295; Bestimmung von Rhodium neben Palladium 259
Palladium(II), Titration mit 5-Iminothiazolin-2-thioamid 260
Palladiumsol-Wasserstoff, polarographische Untersuchung der katalytischen Reduktion organischer Verbindungen 95
Palmitinsäure, Bestimmung in Tuberkelbakterien 344
Papier, Bestimmung von Beryllium in Filterpapier 190, 235
Papierchromatographie, Entwicklung 313; Verfahren mit Hilfe von Zentrifugalkräften 152; quantitative Auswertung 151; Vergleichsmessungen von Absorptionsspektren papierchromatographisch isolierter Substanzen in Reflexion 310; Anwendung für Trennungen und Identifizierungen 151; zur Trennung von Anionen 208; Verwendung von Glasbügeln in der Papierchromatographie 423
Papierelektrophorese, mit Hilfe von Zentrifugalkräften 152; Beweglichkeit anorganischer Ionen 153; Wanderung der Ionen der Pufferlösungen bei zweidimensionalen Trennungen 153
Paraffine, stationäre Phase in der Gaschromatographie 150; Bestimmung in Automobilabgasen 178
Penicillamin, Bestimmung in Geweben 351
2′,4′,3,5,7-Pentahydroxyflavon zur Bestimmung von Beryllium 234
Pentosane, Bestimmung von Xylose und Arabinose 187

Pentosephosphatcyclus, Bestimmung von Zwischenprodukten von Fermenten 459
Perchlorat, Abtrennung 209
Perfluorpropionsäure, Bestimmung von Fluor 316
Perfluortriäthylamin, Bestimmung von Fluor 316
Peroxydase, Bestimmung 462
Peroxyde, Trennung und Identifizierung 268; automatische Titration in Erdölprodukten 332
Peroxyessigsäure, R_f-Wert 268
Peroxyhexansäure, R_f-Wert 268
Pest-Toxin, elektrophoretische Abtrennung 344
Pferdeserum, Bestimmung von Eisen 343
Pflanzen, Bestimmung von Uranspaltprodukten 187
Pflanzenasche, Bestimmung von Kupfer 187
Pflanzenmaterial, Isolierung von Cumestrol 173; Bestimmung von Folsäure 174
p_H-Bestimmungen, potentiometrische p_H-Bestimmungen 154
Pharmakologie, Entwicklung der Analyse 313
Phasenanalyse, Verwendung von ÄDTA 166
o-Phenanthrolin, zur Bestimmung von Eisen, Kobalt und Kupfer 424; zur Trennung von Nickel, Eisen und Kobalt 258
Phenol-diisobutylen-oxydkondensate, Analyse 335
Phenole, Störung bei der Bestimmung von Nucleotiden 455
Phenosafranin, polarographische Reduktion 96
Phenoxyacetamidin, polarographische Eigenschaften 52
Phenylacetamidin, polarographische Eigenschaften 52
N-Phenylanthranilsäure, als Indicator bei der Molybdänbestimmung mit Dichromat 353
Phenylborsäure, Titration 307
Phenylfluoron, zur Bestimmung von Germanium 242; von Tantal 439
N-Phenyl-4-hydroxybenzamidin, polarographische Eigenschaften 52
Phenyloboratlösungen, Gehaltsermittlung 166
Phenyl-α-pyridylketoxim zum Tüpfelnachweis von Gold 430; zur Bestimmung von Palladium 261
Phloxin, Verwendung als Indicator 426
Phosdrin, Bestimmung 336
Phosphat, Bestimmung mit Ascorbinsäure 438; Bestimmung kleiner Mengen durch Extraktion 437; Abtrennung von Thorium 135; Einfluß auf die Aluminiumbestimmung in Serum 392; Nachweis von Fluor in Gegenwart von Phosphat 252
Phosphate, Trennung von Alkalihydrogenphosphaten 151; papierchromatographische Untersuchung kondensierter Phosphate 248
Phosphatgläser, papierchromatographische Untersuchung 247
Phosphatide, Abtrennung und Bestimmung 344; papierchromatographische Auftrennung 344
Phosphatmischungen, papierchromatographische Untersuchung 247
6-Phosphogluconat-Dehydrogenase, Bestimmung 460
Phosphor, Prüfung der Sauerstoffsäuren 247; gravimetrische Halbmikrobestimmung als Chinolinphosphormolybdat in organischen Stoffen 314; Bestimmung in Milchlipoiden 173; nach der Isotopenverdünnungsmethode in Stahlschmelzen 323; in Kohle und Koks 188; in Aschen fester Brennstoffe 331; Abtrennung und Bestimmung des Lipoidphosphors 344
Phosphorsäuren, Prüfung 247
Physostigmin zum Nachweis von Nitrit 246
Plasma, turbidimetrische Bestimmung von Fibrinogen 351; Bestimmung des Corticosterongehaltes 450; von Tolbutamid 446; der Kupferoxydaseaktivität 462.
Plasma-Fibrinogen, turbidimetrische Bestimmung 351
Plasmochin zum Nachweis von Chrom (VI) 251
Platin, mikroskopischer Nachweis 234; Trennung von Rhodium 113; von Iridium 262; Einfluß auf die Tellurbestimmung 297; Bestimmung von Gold neben Platin 430
Platinmetalle, Einfluß auf den Goldnachweis 430
Plattenepithelien, Bestimmung des Trockengewichtes 336
Polarecord, Aufbau und Wirkungsweise 88
Polare Substanzen als Verteilungsstoffe in der Gaschromatographie 150
Polaroaktivität, Zusammenhang des Glycoproteinindexes mit der Polaroaktivität der Serummucoide und der Alphaglobuline 105

Polarographie, Grundlagen 89; Entwicklung 313; Entwicklung und Verwendung in Großbritannien 88; oscillographische Polarographie 65; Verfahren in wasserfreiem Äthylendiamin 2; Theorie und Praxis der Polarographie in der Schmelze 5; Anwendung in der anorganischen Analyse 11; in der industriellen Praxis 17; Einfluß der Struktur der Doppelschicht auf die Morphologie der polarographischen Kurven 93; Untersuchungen über polarographische Maxima 98; Einfluß von Gelatine und Polyoxyäthylenlauryläther als Maximumunterdrücker 156; Erfahrungen mit dem Kathodenstrahlpolarographen 21; Einfluß der Geschwindigkeit der Spannungsänderung in der Oscillopolarographie 88; Rolle des dreiwertigen Eisens bei der Oscillopolarographie 311; Anwendung in der Pulspolarographie 79; Verzerrung bei mit R,C-Schaltungen gewonnenen Derivationskurven 59; Verwendung der Tastpolarographie 70; Anwendung und Aufbau von Tintenschreiberpolarographen 88; Verwendung der Wechselstrom- und Square-Wave-Polarographie 73; Wechselstrompolarographie und Lösungsmitteleinfluß organischer Verbindungen 36; Untersuchung von Einzeltropfen zur Aufklärung von Elektrodenmechanismen 100; Vor- und Nachteile der Quecksilberbodenkathoden 156; oscillographische Bestimmung der auf der Elektrodenoberfläche adsorbierten reduzierbaren und oxydierbaren Stoffe 87; Theorie und Anwendung der rotierenden Scheibenelektrode 84; Rückdruck des Quecksilbertropfens als Fehlerquelle 90; Anwendung zur Untersuchung der Wasserstoffabscheidung durch organische Stickstoffbasen an der Quecksilberkathode 99; zur Untersuchung der katalytischen Reduktion organischer Verbindungen mittels Palladiumsol-Wasserstoff 95; zur Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit undissoziierter Säuren aus Säureanion und damit direkt reagierenden Protonendonatoren 100; zur Untersuchung von Molybdatokieselsäure 29; zur Trennung analoger und isomerer Verbindungen 43; zur Untersuchung der katalytischen Welle des Chinonderivates Bayer E39 99; Bestimmung einer Sulfoniumverbindung 112; siehe auch Oscillographische Polarographie

Polarographisches Kolloquium, Vorwort 1

Polonium, Abtrennung von Radium 399

Polyoxyäthylen-Lauryläther, Einfluß bei der Verwendung als Maximumunterdrücker in der Polarographie 156

Polythionate, Bestimmung von Thiosulfat 251

Polyvinylacetat, Bestimmung des monomeren Vinylacetates 334

Polyvinylalkohol, polarographische Bestimmung 38

Polyvinylalkohol-Platten zur Diffusionsanalyse von Ionen 152

Porous cup-Methode, Funkenstativ zur Verwendung in der Spektralanalyse 148

Porphobilinogen, Bestimmung in Urin und Gewebe 452

Postalbumin, Identifizierung im Humanserum 457

Potential, coulometrische Redoxtitrationen bei konstantem Potential 154

Primulin, Verwendung als Indicator 426

Probeneinlaß-System in der Gaschromatographie 150

Progesteron, Bestimmung 449

Prolin, Bestimmung 347

Propionaldehyd, Bestimmung des Kondensationsproduktes mit Isobutyraldehyd 268

Propionitriläther, stationäre Phase in der Gaschromatographie 150

Propionsäure, chromatographische Bestimmung 423

Proteine, Identifizierung menschlicher Serumproteine, die Eisen, Kupfer und Schilddrüsenhormone binden 457; Bestimmung nicht denaturierter Proteine in Milch 172; Bestimmung nach der Kupfersulfatmethode in Serum 457; Störreaktionen mit Farbstoffen bei der Elektrophorese 458; Aktivitätsbestimmung von Kohlenstoff-14 160

Protonendonatoren, Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit von Säuren aus Säureanion mit direkt reagierenden Protonendonatoren 100

Protoporphyrin, Bestimmung in Eierschalen 453

Pteroylglutaminsäure, Ultramikrobestimmung 174

Pulspolarographie, Anwendungen 79

Pyrazinamid, Bestimmung in Urin und Körperflüssigkeiten 454

p-Pyrazinamidosalicylsäure, Bestimmung in Urin und Körperflüssigkeiten 454
1-Pyrazolyl-2-isonicotinyl-hydrazin, Bestimmung in Urin und Körperflüssigkeiten 454
Pyridine, polarographische Untersuchung 47
1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol, spektralphotometrische Untersuchung 428
Pyrophosphat, Bestimmung neben Triphosphat 438; in Monophosphat 249
Pyrrol, polarographische Untersuchung 47

Quecksilber, Verteilung von Chelaten zwischen Wasser und Chloroform 167; Nachweis und Abtrennung 312; Bestimmung auf Gelen 152; an Ionenaustauschern 310; Abtrennung 161; Bestimmung von Spuren in biologischem Material 340; Einfluß auf die Tellurbestimmung 288; auf die Eisenbestimmung 277
Quecksilber(I), zu Titrationen mit Variaminblau als Redoxindicator 383; Bestimmung 383; mit Halogeniden 237
Quecksilber(II), Titriermittel mit Variaminblau als Redoxindicator 115; Bestimmung 115
Quecksilberbodenelektroden, Verwendung in der Polarographie 156
Quecksilberionen, Reaktion mit aromatischen Borderivaten 301
Quecksilber(I)-ionen, Titration 307
Quecksilbertropfen, Rückdruck des Quecksilbertropfens als Fehlerquelle in der Polarographie 90
Quercetin, Zinn(IV)-komplexe zur Zinnbestimmung 243

Radiometrische Titrationen mit Hexacyanoferrat(II)-maßlösung 158
Radium, Abtrennung von Radium D und Polonium von Radium 399
Radium D, Abtrennung von Radium 399
Radiumsulfat, Aufschluß 399
Rana temporaria, Bestimmung des Trockengewichtes der Erythrocyten 336
Ratten, Bestimmung von Stickstoff 280, 283; von Corticosteron in Plasma und Nebennieren 450
Rattenharn, Bestimmung von Stickstoff 280, 283
Rattenkot, Bestimmung von Stickstoff 280, 283
Rattenleber, Trennung der Desoxyribonucleinsäure und Ribonucleinsäure 455
Rattenthymus, Verteilung der Cytochromoxydase 459
Rauhfuttermittel, Bestimmung leicht hydrolysierbarer Kohlenhydrate 336
Reaktor, Bestimmung des Einfangquerschnittes 157; Bestimmung von Uran-237 in Kernbrennstofflösungen homogener Reaktoren 180; Abtrennung der Uranspaltprodukte von Korrosionsprodukten der Reaktoren 181
Redoxindicator, Variaminblau bei Quecksilber(II)-titrationen 115
Redoxtitrationen, coulometrische Titrationen bei konstantem Potential 154
Reduktions-Oxydationsreaktionen, Erklärung 161
Reduktoren, Reduktion des Molybdations im Silberreduktor 414
Reduzierbare Stoffe, Bestimmung an der Elektrodenoberfläche 87
Retentionszeit, Einfluß der Probengröße auf die Retentionszeit in der Gaschromatographie 422
Rhenium, Bestimmung 441
Rhodamin B, zur Bestimmung von Ionen 425
Rhodamin 6 G, Verwendung als Indicator 426
Rhodanid, zur spektralphotometrischen Bestimmung von Uran 239; Bestimmung auf Agargel 151; siehe auch Thiocyanat
Rhodium, Bestimmung neben Palladium 259; Trennung von Platin 113; Einfluß auf die Tellurbestimmung 294
Ribonucleasen, Bestimmung 463; Untersuchung der Rinderpankreas-Ribonuclease und Trennung von Insulin 463
Ribonucleinsäure, Trennung von Desoxyribonucleinsäure 455
Ribose-5-phosphat, Bestimmung 460
Ribose-5-phosphat-Isomerase, Bestimmung 460
Ribulose-5-phosphat, Bestimmung 460
Ricinelaidinsäure, Bestimmung 271
Rinderblutserum, Bestimmung von Calcium 338
Rinderpankreas-Ribonuclease, Trennung von Insulin 463
Ringofen, Verwendung eines gläsernen Ringofens in der Ringofenanalyse 160
Ringofenmethode, zur qualitativen und halbquantitativen Bestimmung von Kationen 312
Röntgenstrahlenanalyse, Überblick über die Entwicklung 313

Rotwein, Bestimmung der freien Säure 163
Rückdruck des Quecksilbertropfens, Fehlerquelle bei polarographischen Analysen 90
Ruthenium, mikroskopischer Nachweis 234; Bestimmung 259; Einfluß auf die Tellurbestimmung 293

Saccharose, thermische Beständigkeit und IR-Spektrum 164
Säugetiergewebe, Identifizierung der Essigsäureanalogen von Thyroxin und Trijodthyronin 448
Säuren, Bildungsgeschwindigkeit undissoziierter Säuren aus Säureanionen und Protonendonatoren 100; Verwendung von Nitronchlorid als Extraktionsindicator 163; Bestimmung im Rotwein 163; in Metallsalzlösungen 163
Safranin, zur Bestimmung von Phosphat 437
Safranin X, polarographische Untersuchung 97
Salben, Bestimmung von Zink 158
Salzböden, Bestimmung der Feuchtigkeit 184
Salze, Färbung innerkomplexer und cyclischer Salze 427
Salzsäure, Bestimmung von Nickel 444
Salzsolen, Bestimmung von Vanadium in Alkalichlorid-Salzsolen 329
Sand, Bestimmung der Feuchtigkeit 180
Sauerstoff, Bestimmung 422; von Spuren in Gasen 178; des Isotopenverhältnisses in Kohlenstoffmonoxyd 242; Bestimmung in Titan 320; in Schmieröl 189; im Kammerwasser des Auges 109
Sauerstoffverbrauch, Beeinflussung in der Augenlinse durch chemische und physikalische Einwirkungen 108
Scandium, chemische Eigenschaften 434
Schalen, Bestimmung in Kakaoprodukten 175
R_1C-Schaltungen, Verzerrungen bei polarographischen Derivationskurven in R_1C-Schaltungen 59
Scheibenelektrode, Theorie und Anwendung der rotierenden Scheibenelektrode 84
Schilddrüsenhormone, Identifizierung von Serumproteinen, die Schilddrüsenhormone binden 457
Schlacken, Bestimmung von Mg und Ca in sehr reiner Titanschlacke 329
Schmelze, Theorie und Praxis der Polarographie in Schmelzen 5
Schmelzkäse, Bestimmung der Trockenmasse 173
Schmieröl, Bestimmung von gelöstem Sauerstoff 189
Schwarzsand, Bestimmung von Thorium 325
Schwefel, zur Gewinnung von Schwefelwasserstoff 428; Bestimmung 12; Bestimmung in organischen Verbindungen 314, 315; in der Luft 176; im Wasser 180; Ursache der Minderbefunde von Schwefel in Eisenlegierungen nach der Verbrennungsmethode 323; Bestimmung in Katalysatoren der Erdölindustrie 333; in biologischem Material 342; Bestimmung von Wasserstoff 182
Schwefeldioxyd, zur Fällung von Tellur 285
Schwefelkohlenstoff, Bestimmung in Luft 176
Schwefelsäure, Nachweis in unlöslichen Phosphaten 440
Schwefelverbindungen, Bestimmung nebeneinander 250
Schwefelwasserstoff, Gewinnung aus Schwefel und Kohlenwasserstoffen 428; Löslichkeit in Wasser 165; geschichtliche Entwicklung der Verwendung 165; Bestimmung in der Luft 176
Schweine, Bestimmung der Stickstoffbilanz 278
Schwermetalle, photometrische Zinkbestimmung mit Zincon in Gegenwart von Schwermetallen in Wasser 316
Sebacinsäuredi-(2-äthylhexyl)ester-Öle, Bestimmung von Sebacinsäuremono-(2-äthylhexyl)estern 190
Sebacinsäuremono-(2-äthylhexyl)-ester, Bestimmung in Sebacinsäuredi-(2-äthylhexyl)-ester-Ölen 190
Sedimente, Bestimmung von Thorium 126, 136
Sedoheptulose-1,7-diphosphat, Bestimmung 460
Sedoheptulose-7-phosphat, Bestimmung 460
Seesalz, Bestimmung der Hauptelemente in Konzentraten aus Mutterlauge der Seesalzgewinnung 121
Seeschlick, Bestimmung der Feuchtigkeit 184
Seewasser, Bestimmung kleiner Sulfitablaugegehalte 317
Selektivitätskoeffizient in der Gaschromatographie 150
Selen, Nachweis und Abtrennung 312

Seltene Erden, Analyse 313; Trennung durch fraktionierte Kristallisation 238; Abtrennung von Thorium 135, 435; Bestimmung von Aluminium 318
Serotonin, Farbreaktion 454; Bestimmung im Blut 349
Serum, Vorbehandlung mit Ionenaustauschern zur Aluminiumbestimmung 388; Bestimmung von Eisen in Pferdeserum 343; von Lipoiden auf Kieselgelplatten 458; von β-Lipoproteinen 446; von Cholin 345; Identifizierung von Proteinen, die Eisen, Kupfer und Schilddrüsenhormone binden 457; Eiweißelektrophorese auf Celluloseacetatfolien 456; Analyse immunoelektrophoretischer Eiweißfraktionen 457; Störreaktionen zwischen Farbstoff und Proteinen bei der Serumproteinelektrophorese 458; Bestimmung von Albumin 458; von Proteinen nach der Kupfersulfatmethode 457; von Folsäure 174; von Isoniazid und d-Cycloserin 454; der Aktivität der Glutaminsäure-Oxalessigsäuretransaminase im Serum 461; der Kupferoxydaseaktivität 462
Serumlipase, Bestimmung 464
Serumlipoide, Bestimmung 345
Serummucoide, Zusammenhang des Glycoproteinindex und der polarographischen Aktivität 105
Serumtransaminasen, Bestimmung 464
Silber, radiochemische Überprüfung der pyrochemischen Analyse 430; Extraktion als Tri-n-butylammoniumsilbersaccharinat 411; Bestimmung 158, 233; auf Gelen 152; auf Agargel 152; Abtrennung 231; Bestimmung in Bleiglanz und Zinkblende durch Aktivierungsanalyse 327
Silberacetat, Titration in Eisessig 154
Silberdithizonat, Beständigkeit der Lösung in Tetrachlorkohlenstoff 312
Silberreduktor, zur Reduktion des Molybdations 414
Silicat, Analyse in Gemischen 166
Silicate, Analyse 313; Bestimmung von Kalium 329; Abtrennung des Mangans von Erdalkalien und Magnesium 328
Silicatgesteine, Bestimmung von Thorium 126
Silicium, photometrische Bestimmung in Messing 317; in Aluminium 35; in Aluminiumlegierungen 198
Skatol, Farbreaktion 454
Soda, Aktivitätsbestimmung von Kohlenstoff-14 160
Sojaöl, Bestimmung von Mischungen von Vinyläther 334
Sojaöl-Vinyläther, Bestimmung in Mischungen 334
Sojasamen, Bestimmung von Xylose und Arabinose in den Pentosanen 187
Sojaschrot, Bestimmung von Stickstoff 283
Solen, Bestimmung von Vanadium in Alkalichlorid-Salzsolen 329
Solochromgrün V als analytisches Reagens 138
Solochromviolett RS, zur Bestimmung von Aluminium 156
Solochromviolett-RS-Komplexe von Zirkonium und Thorium, polarographisches Verhalten 246
Spektralanalyse, zusammenfassende Darstellung der halbquantitativen spektrochemischen Verfahren 421; Untersuchung von Lösungen 148; Funkenstativ zum Verfahren nach der porus cup-Methode 148; Untersuchung der Raumverteilung von Elementen in Gleichstrom- und Impulsbogen mit Hilfe von radioaktiven Isotopen 159
Spektralphotometrie, Entwicklung 313
Spektrographen, direkt registrierende Spektrographen im Eisenhüttenlaboratorium 321
Spermien, Bestimmung des Trockengewichtes von Bullenspermien 336
Square-Wave-Polarographie, Anwendungen 73
Stärkesirupe, Bestimmung der Trockensubstanz 171
Stahl, Bestimmung der Gase durch Vakuumheißextraktion 321; Analyse von Einschlüssen 322; von Chromstahl 162; Bestimmung von Beryllium 235; von Kohlenstoff und Legierungselementen 322; von Zinn 244; von Phosphor während der Herstellung 323; von Molybdän 19; von Wolfram in hochlegierten Stählen nach der Neutronenaktivierungsanalyse 323; von Kobalt 324; von Nickel 256
Stannometrie, Verwendung von Kakothelin als Indicator 162
Staub, Bestimmung von Beryllium 235
Stearinsäure, Bestimmung 269; in Tuberkelbakterien 344
Steroide, oscillopolarographische Bestimmung 449; Abtrennung und Bestimmung 344
Stickstoff, Bestimmung 422; Untersuchungen über die Bestimmung nach den Methoden von Kjeldajil und Dumas 278; Bestimmung nach

Dumas 313, 314; Bestimmung in Nitroverbindungen 313; in Nitrocellulose 192; in verschiedenen biologischen Materialien 283
Stickstoffdioxyd, Analyse der Produkte der Nitrierung von Alkanen 265
Stickstoffverbindungen, papierchromatographische Untersuchung 345
Stilbazo, Zinn(IV)-komplexe zur Zinnbestimmung 243
Stilbenderivate, Bestimmung oestrogener Stilbenderivate 450
Stoffgemische, Verwendung leicht schmelzender Stoffgemische zur Extraktion von Ionen 165
γ-Strahlenmessung, Eichung großer Natriumjodidkristalle zur γ-Strahlenmessung 159
β-Strahler, Erfassung der absoluten Zerfallswerte 158
γ-Strahler, Bestimmung von γ-strahlenden Isotopen in Gemischen 159
Stroh, Bestimmung von Stickstoff 283
Strontium, Verteilung der Oxinatokomplexe zwischen Wasser und organischen Lösungsmitteln 211; Nachweis und Abtrennung 312; Bestimmung 222; 236, Bestimmung als Antimonat 160; Abtrennung von Thorium 435; Nachweis in unlöslichen Sulfaten 431; Bestimmung in Tierknochen 339; Einfluß auf die Eisenbestimmung 277
Strontium-90, Abtrennung von einem großen Überschuß an Calcium 237
Strontium-90 und -89, Bestimmung in Pflanzen und Milch 187
Strontiumacetat, Titration in Eisessig 154
Substanzen, Identifikation unbekannter Substanzen durch Massenspektrometrie 311
Substitutionen, Bestimmung 263
Substrate, Darstellung 459
Sulfat, Tüpfelnachweis nach Feigl 440; Bestimmung 158; colorimetrische Bestimmung 251; Austausch gegen die äquivalente Menge Thiocyanat 441; Bestimmung durch den Thiocyanat-Methylenblau-Addukt 441; Abtrennung von Thorium 135; Bestimmung in Mutterlaugen der Seesalzgewinnung 123; Nachweis von Barium und Strontium 431
Sulfate, Nachweis von Schwefelsäure in unlöslichen Sulfaten 440; Analyse in oberflächenaktiven Stoffen 335
Sulfid, zur Trennung von Metallen 161; Bestimmung 158; Bestimmung auf Agargel 151, 152
Sulfit, Bestimmung 250; Bestimmung von Thiosulfat neben Hydrogensulfit 251
Sulfitablauge, Bestimmung in See- und Flußwasser 317
2-(4-Sulfo-2-hydroxynaphthylazo)-1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure, zur Bestimmung von Thorium 377
Sulfonaphthylazo-1,8-dihydroxy-naphthalindisulfonsäuren, zur Bestimmung von Thorium 369
2-(4-Sulfonaphthylazo)-1,8-dihydroxy-2′-nitrosonaphthalin-3,6-disulfonsäure, zur Bestimmung von Zirkonium 245
Sulfonate, Analyse aromatischer Sulfonate 334; Analyse in oberflächenaktiven Stoffen 335
Sulfoniumverbindung, polarographische Untersuchung 112
Superphosphat, Bestimmung von Thorium 136

Tannin, zur Fällung von Thorium 435
Tantal, photometrische Bestimmung mit Phenylfluoron 439
Tartrat, Einfluß auf die Fluoridbestimmung 252
Tastpolarographie, Verwendung 70
Technetium, Nachweis 253
Teer, Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in Braunkohlenurteer 331
Tellur, Mitreißen von Verunreinigungen bei der Fällung mit SO_2 285; Nachweis und Abtrennung 312; Abtrennung 161; Einfluß auf die Tantalbestimmung mit Phenylfluoron 439
Tellurate, Verwendung in der Analyse 160
Terbium, Zersetzung des Kupferron- und Neokupferronkomplexes 434
Testosteron, Bestimmung 449
Tetanussäuren, elektrophoretische zweidimensionale Trennung 344
Tetraäthylammoniumjodid, polarographische Bestimmung 37
Tetrachlorkohlenstoff, Beständigkeit der Lösungen von Dithizon und Silberdithizonat 312; Bestimmung 267
1,2,3,4-Tetrahydro-6-methoxychinolin, zur Bestimmung von Osmium 262
Tetraphenylarsoniumchlorid zur polarographischen Bestimmung von Zinn 243
Tetraphenylbornatrium, Titration 302
Tetraphenyloborat, Verwendung in der chemischen Analyse 428
Tetraphenyloboratlösungen, Gehaltsermittlung 166

Tetrathionat, Bestimmung 250
Thallium, papierelektrophoretische Beweglichkeit 153; Nachweis und Abtrennung 312; Bestimmung 12, 233; Einfluß auf die Tellurbestimmung 290
Thalliumcarbonat, thermische Beständigkeit und IR-Spektrum 164
Thermoanalyse im Temperaturbereich von 20—300° C 425
Thermogravimetrie, Entwicklung einer Apparatur und von Differentialkurven 312
Thiazole, polarographische Untersuchung 47
Thioacetamid zur Fällung von Nickel (II)-sulfid 444
Thioäpfelsäure, zur Bestimmung und Trennung von Platinmetallen 259, 261
Thioalkohole, Identifizierung durch Papierchromatographie 266
Thiobarbitursäurezahl zur Bestimmung des Oxydationsgrades in Nahrungsfetten 169
Thioflavin S, Verwendung als Indicator 426
Thiocyanat, Austausch gegen die entsprechende Menge von Sulfat 441; Bestimmung auf Agargel 151; Bestimmung durch das Addukt mit Methylenblau 441; siehe auch Rhodanid
Thioharnstoff, zur Bestimmung von Antimon in Bronzen 318; zum Nachweis von Technetium 254
Thiophen, polarographische Untersuchung 47
Thiosulfat, Bestimmung 250; in Gegenwart von Polythionaten und Hydrogensulfit 251
Thiosulfinsäureester, Nachweis und Bestimmung 266
Thorit, Bestimmung von Thorium 325
Thorium, Fällung mit Tannin 435; Nachweis und Abtrennung 312; Bestimmung 195, 196; auf Agargel 152; Bestimmung als Antimonat 160; Bestimmung mit 2-(5-, 6- und 8-Sulfonaphthylazo)-1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure 369; mit 2-(4-Sulfo-2-hydroxynaphthylazo(-1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure und 2-(3,6-Disulfo-8-hydroxynaphthylazo)-1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-disulfonsäure 377; Abtrennung durch Ionenaustausch 238; Abtrennung von verschiedenen Elementen 134; von verschiedenen Metallen 435; von Titan, Zirkonium, Eisen und anderen Elementen 132; von Zirkonium und den Seltenen Erden 435; von Chrom 133; Bestimmung in Mineralien 135; in Silicatgesteinen und anderen Materialien nach Anreicherung des Thorium mit Ionenaustausch 126; in Erzen 183; in Erzen wie Monazit, Thorit, Fergusonit, Schwarzsand 325
Thoriumkomplex mit Solochromviolett-RS, polarographisches Verhalten 246
Thymus, Verteilung der Cytochromoxydase im Rattenthymus 459
Thymuslymphocyten, Bestimmung des Trockengewichtes von Bullenthymuslymphocyten 336
Thyroxin, Identifizierung der Essigsäureanalogen in Säugetiergewebe 448
Tierknochen, Bestimmung von Strontium 339
Tierkörpermehl, Bestimmung von Stickstoff 283
Tintenschreiberpolarograph 88
Tiron, zur Bestimmung von Kupfer 231
Titan, Verhalten an Dowex-50 131; Nachweis und Abtrennung 312; Bestimmung auf Agargel 152; Bestimmung als Arsenat 160; Trennung von Thorium 132, 134, 435; Bestimmung im Wein 168; in Zinnlegierungen 319; Einfluß auf die Ca-Bestimmung 365; auf die Bestimmung von Tantal mit Phenylfluoron 439; Bestimmung von Sauerstoff 320
Titan(IV), Bestimmung neben Fremdionen 244
Titanschlacke, Bestimmung von Calcium und Magnesium 329
Tolbutamid, Bestimmung im Plasma 446
Tone, Bestimmung der Feuchtigkeit in torfigen Tonen 184; Untersuchung auf Calcium 237
Torf, Bestimmung der Feuchtigkeit 184
Toxinpräparate, zweidimensionale elektrophoretische Trennung 344
Tracer-Methoden, Erhöhung der Genauigkeit 157
Trägergas, gaschromatographische Untersuchung von Proben, die reiner sind als das Trägergas 422
Transaminasen, Bestimmung der Serumtransaminasen 464
Transketolase, Bestimmung 460
Treibladungen, Bestimmung von Natrium in Kugel-Treibladungen 191
Treibmittel, Bestimmung von Nitrocellulose 192
Treibstoffe, Bestimmung von Dibutylphthalat in Nitroglycerin enthaltenden Treibstoffen 335

Tri-n-butylammonium-silbersaccharinat bei der Extraktion von Silber 411
Tributylphosphat, zur Trennung von Cu, Ag und Au 231; zur Bestimmung von Nickel und Kobalt 258
2,3,7-Trihydroxy-9-(3′-nitrophenyl)-fluoron, zur Bestimmung von Zirkonium 244, 245
Trijodthyronin, Identifizierung der Essigsäureanalogen im Säugetiergewebe 448
Triosephosphat-Isomerase, Bestimmung 460
Tripaflavin, Verwendung als Indicator 426
Tripanrot, Verwendung als Indicator 426
Triphenylbor, Titration 306
Triphosphat, Bestimmung von Diphosphat neben Triphosphat 438
Trockengewicht, Bestimmung an kleinsten biologischen Objekten 336
Trockenmasse, Bestimmung in Käse und Schmelzkäse 173
Trockensubstanz, Bestimmung in Stärkesirupen 171
Tryptophan, Farbreaktion 454
Tuberkelbacillen, Trennung der Fettsäuren 344
Tuberkulostearinsäure, Bestimmung in Tuberkelbakterien 344

Ulmenblätter, Isolierung der Carotinoide 173
Ultraviolettdensitometrie von Aminosäurepapierchromatogrammen 346
Unlösliches, Bestimmung in Mutterlaugen der Seesalzgewinnung 123
Unlösliche Substanzen bei qualitativen Analysen 160
Uran, Bildungskonstante des Acetylacetonates 427; Nachweis und Abtrennung 312; Bestimmung im Mikrobereich 240; spektralphotometrische Bestimmung mit Rhodanid 239; coulometrische Bestimmung 155; Bestimmung als Antimonat 160; Bestimmung mit Acetylaceton 239; Trennung von Wismut an Ionenaustauscherpapier 435; Bestimmung neben Molybdän 240; Bestimmung in mineralischen Rohstoffen 326; in Erzen 183; mit Dibenzoylmethan in Erzen 327; Bestimmung in Zirkonen 183; in ternären Schmelzen von Fluoriden 241; Bestimmung von Magnesium 319
Uran-237, Bestimmung in Kernbrennstofflösungen homogener Reaktoren 180
Uran(V), papierelektrophoretische Beweglichkeit 153
Uran(VI), Bestimmung 240; Abtrennung von Thorium 134
Uran-Beryllium-Natriumfluoride, Bestimmung von Uran und Beryllium 241
Uranerze, Analyse durch Ionenaustausch 327
Uranfluoride, Bestimmung von Brom 183
Uranoxyde, Bestimmung von Brom 183
Uranspaltprodukte, Bestimmung in Pflanzen und Milch 187; Abtrennung von Elementen, die durch Korrosion am Reaktor in den Kernbrennstoff gelangen können 181
Urantetrafluorid, Bestimmung von Wasserstoff, der als HF oder H_2O gebunden ist 228
Uranyl, Bestimmung auf Agargel 152; an Ionenaustauschern 310; Abtrennung von Thorium 435
Uranylacetat-dihydrat, thermische Beständigkeit und IR-Spektrum 164
Uridin-2′-3′-cyclophosphat, R_f-Wert 455
Urin, Bestimmung von Beryllium 235; von Calcium 338; von Calcium und Magnesium 339; von Porphobilinogen, Kopro- und Uroporphyrin 452; von Hydroxyindolessigsäure 453; von Pyrazinamid, 1-Pyrazolyl-2-isonicotinylhydrazin und p-Pyrazinamidosalicylsäure 454; von Azur A 455; siehe auch Harn
Uropepsin, Bestimmung 447; im Harn 447
Uroporphyrin, Bestimmung in Urin und Gewebe 452
Urteere, Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in polnischen Braunkohlenurteeren 331

Vakuumheißextraktion im Kohletiegel zur Analyse der Gase im Stahl 321
Valeriansäure, chromatographische Bestimmung 423
Valin, Bestimmung 347
Vanadat, zur Bestimmung von Glycerin in wäßriger Lösung 272; Verwendung in der Analyse 160; Bestimmung 162
Vanadium, Nachweis und Abtrennung 312; Bestimmung 162; Abtrennung von Thorium 134; Bestimmung in Legierungen 181; in Alkalichlorid-Salzsolen 329
Variaminblau, Indicator bei der Titration mit Quecksilber(I)-ionen 383;

Redoxindicator bei Quecksilber(II)-titrationen 115; Anwendung bei der Eisenbestimmung 442
Vasopressin, Abtrennung 352
Verbindungen, Löslichkeit schwer löslicher Verbindungen 426
Veronal-Alkalipufferlösungen bei elektrophoretischen Trennungen 153
Verteilung, multiple Verteilung nach CRAIG 149
Verteilungschromatographie, Entwicklung 313; Analysenmethoden 149
Verunreinigungen. Mitreißen von Verunreinigungen bei der Fällung von Tellur mit SO_2 285
Verzerrung bei mit R,C-Schaltungen gewonnenen polarographischen Derivationskurven 59
Viktoria-Violett zur Bestimmung von Bor 237
Vinylacetat, Bestimmung von Monomeren in Polyvinylacetat 334
Vinyläther, Bestimmung von verschiedenen Vinyläthern in Mischungen 334
Viscose, Bestimmung der β- und γ-Cellulose 191
Vitamin B_{12}, biologische Bestimmung 174
Vitamin C, Zusammenfassung der Bestimmungsmethoden 175
Vorwort zum polarographischen Kolloquium 1

Wasser, Verwendung zur Titration binärer Systeme organischer Lösungsmittel 425; Isotopenanalyse 178; Bestimmung in Mineralien 182; Löslichkeit von Schwefelwasserstoff 165; Bestimmung verschiedener Stoffe 179; des Wasserstoffs in Wasser, das in UF_4 oder MgF_2 gebunden ist 228; Bestimmung von Zink mit Zincon in Gegenwart von Schwermetallen 316; von Molybdän 179; von Chlor, Brom, Jod und Schwefel 180; von Nickel in Leitungswasser 444; kleiner Mengen Sulfitablaugen in See- und Flußwasser 317; anionischer Detergentien in Fluß- und Abwässern 180; siehe auch Feuchtigkeit
Wasserstoff, Bestimmung von Wasserstoff, der als Wasser oder Fluorwasserstoff in Urantetrafluorid oder Magnesiumfluorid enthalten ist 228; Untersuchung der katalytischen Reduktion organischer Verbindungen mittels Palladiumsol-Wasserstoff 95; Untersuchung der Abscheidung durch organische Stickstoffbasen an der Quecksilberkathode 99; Bestimmung in Gasen 178; in Schwefel 182; in Nitroverbindungen 313
Wasserstoffperoxyd, Anwendung bei der Eisenbestimmung 442; Bestimmung 228
Wechselstrompolarographie, Anwendungen 73; Verwendung zur Analyse organischer Verbindungen und Lösungsmitteleinfluß 36
Wein, Bestimmung von Titan 168; von Alkohol 169; der freien Säure im Rotwein 163
Weißkohlblatt, Bestimmung von Stickstoff 283
Weizen, Bestimmung von Cystin 171
Weizenkleie, Bestimmung von Stickstoff 283
Weizenschrot, Bestimmung von Stickstoff 283
Wismut, Nachweis und Abtrennung 312; Bestimmung auf Gelen 152; Abtrennung von Cu und Co 232; von Uran an Ionenaustauscherpapier 435; komplexometrische Bestimmung in Mehrstofflegierungen 319; Einfluß auf die Zirkoniumbestimmung 245; auf die Tellurbestimmung 292
Wolfram, Nachweis und Abtrennung 312; Abtrennung von Thorium 134; Bestimmung in hochlegierten Stählen nach der Neutronenaktivierungsanalyse 323
Wolframate, Verwendung in der Analyse 160
Wolframite, Abtrennung von Mangan von den Erdalkalimetallen und Magnesium 328

Xylenolorange, colorimetrische Bestimmung von Spuren von Zirkonium mit Xylenolorange 245
Xylenolorange-Zirkoniumkomplex, Zusammensetzung 246
Xylose, Bestimmung in Pentosanen aus Sojasamen 187
Xylulose-5-phosphat, Bestimmung 460
Xylulose-5-phosphat-Epimerase, Bestimmung 460

Ytterbium, Zersetzung des Kupferron- und Neokupferronkomplexes 434

Zentrifugalkräfte für papierchromatographische und papierelektrophoretische Trennungen 152
Zerfallswerte von β-Strahlern, Erfassung 158
Zichorienkaffee, Analyse 175

Zincon, zur Bestimmung von Zink neben Schwermetallen in Wasser 316
Zink, Bildungskonstante des Acetylacetonates 427; Verteilung von Chelaten zwischen Wasser und Chloroform 167; Nachweis und Abtrennung 312; Bestimmung 12; spektrophotometrische Bestimmung 145; Bestimmung als Antimonat 160; als Wolframat 160; Titration mit Cyanoferrat-(II) in Gegenwart von Äthylendiamintetraacetat 432; Analyse in Gemischen 166; Trennung an Austauschern von anderen Elementen 432; Abtrennung von Cu und Co 232; von Lanthan 310; von Thorium 134, 435; Bestimmung neben Blei 158; Bestimmung in Wasser 179; mit Zincon in Gegenwart von Schwermetallen 316; Bestimmung in Legierungen 158; in Kobaltnaphthenat 22; in Ferriten 325; in Fetten und Salben 158; in biologischem Material 57; Einfluß auf die Aluminiumbestimmung 389; auf die Eisenbestimmung 277
Zinkacetat, in der qualitativen Analyse 160; Titration in Eisessig 154
Zinkblende, Bestimmung von Silber durch Aktivierungsanalyse 327
Zinknitrat in der qualitativen Analyse 160
Zinkoxyd, Analyse in Gemischen 166
Zinksulfid, Analyse in Gemischen 166
Zinn, Nachweis und Abtrennung 312; Bestimmung kleiner Mengen 436; Zusatz von Tetraphenylarsoniumchlorid bei der polarographischen Bestimmung 243; Bestimmung als Arsenat 160; Bestimmung mit Kristallviolett durch Extraktion mit Heptanon 437; Abtrennung von Thorium 134, 435; Bestimmung neben Blei 23; Bestimmung in Wasser 179; in Eisen und Stahl 244; Einfluß auf die Tellurbestimmung 290; Bestimmung von Eisen neben Zinn 442
Zinn-113, Analyse in Gemischen 159
Zinn(II), für coulometrische Titrationen 155; Nachweis mit Nitronaphtholen 243
Zinn(II)-chlorid zur Bestimmung von Uran neben Molybdän 240
Zinn(IV)-chlorid, Analyse in Gemischen 166
Zinndioxyd, Analyse in Gemischen 166
Zinn(IV)-komplexe, spektralphotometrische Untersuchung 243
Zinnlegierungen, Bestimmung von Titan 319
Zinnmetall, Analyse in Gemischen 166
Zinnsulfid, Analyse in Gemischen 166
Zirkone (Mineralien), Bestimmung von Uran 183
Zirkonium, Bildungskonstante des Acetylacetonates 427; Verhalten an Dowex 50 131; Nachweis und Abtrennung 312; Bestimmung 195, 196; spektralphotometrische Bestimmung 245; Bestimmung als Arsenat 160; als Antimonat 160; als Vanadat oder Tellurat 160; als Wolframat 160; Bestimmung mit m-Nitrophenylfluoron 244; mit Xylenolorange 245; Abtrennung 161; durch Ionenaustausch 238; Trennung von Thorium 132, 134, 435; Bestimmung in temperaturbeständigen Legierungen 320; in Zirkoniumboriden und -nitrid 186; in Zirkongläsern und Konzentraten 186
Zirkoniumboride, Bestimmung von Zirkonium 186
Zirkoniumdioxyd, Bestimmung von Hafniumdioxyd 185
Zirkoniumkomplex mit Solochromviolett-RS, polarographisches Verhalten 246
Zirkoniumnitrid, Bestimmung von Zirkonium 186
Zirkonium-Xylenolorangekomplex, Zusammensetzung 246
Zonenelektrophorese, Analysenmethoden 149
Zucker, Aktivitätsbestimmung von Kohlenstoff-14 160
Zuckerfabriken, Bestimmung von K und Na bei der Betriebskontrolle 229